

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля

Направление подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность

Кафедра Экологии и безопасности жизнедеятельности

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<i>Автоматизированный контроль нитрат-ионов в сточных водах</i>

УДК 628.312.5:546.17:658.562.011.56

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Булыгина Ксения Андреевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ	Ларионова Екатерина Владимировна	канд. хим. наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. МЕН ИСГТ	Баннова Кристина Алексеевна	канд. экон. наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ ИНК	Сечин Андрей Александрович	канд. техн. наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ ИНК	Романенко Сергей Владимирович	д-р хим. наук		

Томск – 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля

Направление подготовки – 20.04.01 Техносферная безопасность

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой ЭБЖ

_____ Романенко С.В.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
1ЕМ51	Булыгина Ксения Андреевна

Тема работы:

<i>Автоматизированный контроль нитрат-ионов в сточных водах</i>

Утверждена приказом директора (дата, номер)	
---	--

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Стандартная потенциометрическая методика измерения содержания нитрат-ионов в сточных водах
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Литературный обзор Экспериментальная часть Результаты и их обсуждения Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность, ресурсосбережение» Раздел «Социальная ответственность»
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Баннова Кристина Алексеевна
«Социальная ответственность»	Сечин Андрей Александрович

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ ИНК ТПУ	Ларионова Екатерина Владимировна	К.Х.Н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ЕМ51	Булыгина Ксения Андреевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
1EM51	Булыгина Ксения Андреевна

Институт	Институт неразрушающего контроля	Кафедра	Экологии и безопасности жизнедеятельности
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих.	Вычислены материально-технические, финансовые и человеческие затраты.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов.	Нормы и нормативы по заработной плате исполнителей темы: коэффициент доп. заработной платы 12% от основной, премиальный коэффициент – 0,3, коэффициент доплат и надбавок – 0,2, районный коэффициент для г. Томска – 1,3. Коэффициент накладных расходов 0,8.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования.	Ставка отчислений на уплату во внебюджетные фонды – 30,2%.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Предпроектный анализ	1.1. Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3. SWOT-анализ 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации
2. Инициация проекта	2.1. Цели и результат проекта 2.2. Организационная структура проекта 2.3. Ограничения и допущения проекта
3. Планирование управления научно-техническим проектом	3.1. Иерархическая структура работ проекта 3.2. Контрольные события проекта 3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Сегментирование рынка
2. Оценка конкурентоспособности технических решений
3. Матрица SWOT
4. Иерархическая структура работ
5. График проведения и бюджет НИИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. МЕН ИСГТ	Баннова Кристина Алексеевна	канд. экон. наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1EM51	Булыгина Ксения Андреевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа		ФИО	
1EM51		Булыгина Ксения Андреевна	
Институт	ИНК	Кафедра	ЭБЖ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Методика автоматизированного контроля нитрат-ионов в проточных условиях на основе ионоселективных электродов.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность

1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
- действие фактора на организм человека;
- приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
- предлагаемые средства защиты;
- (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).

1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);
- пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

2. Экологическая безопасность:

- анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);
- анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);
- анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);

3. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:

- специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;
- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ЕМ51	Булыгина Ксения Андреевна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
 Направление подготовки – 20.04.01 Техносферная безопасность
 Уровень образования – магистратура
 Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности
 Период выполнения – осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.2017 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)
1.10.2016 г.	Анализ литературных источников, выбор конструкции электрода.
1.11.2016 г.	Исследование предложенной конструкции электрода. Предварительная обработка результатов: построение градуировочных характеристик.
1.12.2016 г.	Изучение мешающих влияний на определение содержания нитрат-ионов в воде.
1.04.2017 г.	Проверка правильности работы предложенной конструкции электрода методом «введено-найдено».
1.05.2017 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»
14.06.2017	Оформление и представление ВКР

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ ИНК ТПУ	Ларионова Екатерина Владимировна	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. каф ЭБЖ ИНК	Романенко Сергей Владимирович	Д.Х.Н.		

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
1	Применять <i>глубокие</i> математические, естественно-научные, социально-экономические и профессиональные знания при осуществлении изысканий и <i>инновационных</i> проектов создания и оптимизации методов и средств обеспечения безопасности человека и окружающей среды от техногенных и антропогенных воздействий	Требования ФГОС (ПК-1–4, 6; ОПК-1–3, 5; ОК-4) ¹ , Критерий 5 АИОР ² (п.1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
2	<i>Создавать</i> и использовать на основе <i>глубоких и принципиальных</i> знаний необходимое оборудование, инструменты и технологии по защите человека в техносфере, а также для повышения надежности и устойчивости технических объектов, поддержания их функционального назначения в условиях <i>жестких</i> экономических, экологических, социальных и других ограничений	Требования ФГОС (ПК-5, 7; ОПК-1–3, 5; ОК-5, 6), критерии АИОР Критерий 5 АИОР (пп. 1.3, 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
3	Проводить <i>инновационные</i> инженерные исследования опасных природных и техногенных процессов и систем защиты от них, включая <i>критический анализ данных из мировых информационных ресурсов, формулировку выводов в условиях неоднозначности</i> с применением <i>глубоких и принципиальных</i> знаний и <i>оригинальных</i> методов в области современных	Требования ФГОС (ПК-8–13; ОПК-1–3, 5; ОК-9, 10), Критерий 5 АИОР (п.1.2, 1.4), согласованный с требованиями международных

¹ Указаны экономики для человека и коды компетенций по ФГОС ВО (направление 20.04.01 – Техносферная безопасность).

² Критерии АИОР (Ассоциации инженерного образования России) согласованы с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

	информационных технологий, современной измерительной техники и методов измерения.	стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
4	Организовывать и руководить деятельностью подразделений по защите среды обитания и безопасному размещению и применению технических средств в регионах, осуществлять взаимодействие с государственными службами в области экологической, производственной, пожарной безопасности, защиты в чрезвычайных ситуациях, применять на практике теории принятия управленческих решений и методы экспертных оценок.	Требования ФГОС (ПК-14–18; ОПК-1–5; ОК-1, 8), Критерий 5 АИОР (п.1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
5	Организовывать мониторинг в техносфере, составлять краткосрочные и долгосрочные прогнозы развития ситуации на основе его результатов с использованием <i>глубоких фундаментальных и специальных</i> знаний, аналитических методов и <i>сложных</i> моделей <i>в условиях неопределенности</i> , анализировать и оценивать потенциальную опасность объектов среды обитания и разрабатывать рекомендации по повышению уровня безопасности объекта	Требования ФГОС (ПК-19, 21, 22; ОПК-1–5; ОК-2), Критерий 5 АИОР (пп.1.2, 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
6	Проводить экспертизу безопасности и экологичности технических проектов, производств, промышленных предприятий и территориально-производственных комплексов, аудит систем безопасности, осуществлять мероприятия по надзору и контролю на объекте экономики, территории в соответствии с действующей нормативно-правовой базой	Требования ФГОС (ПК-20, 23–25; ОПК-1–3, 5), Критерий 5 АИОР (п.1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
<i>Общекультурные компетенции</i>		
7	Использовать <i>глубокие</i> знания в области проектного <i>менеджмента</i> , в том числе <i>международного менеджмента</i> , находить и принимать управленческие решения с соблюдением профессиональной этики и норм ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с	Требования ФГОС ВО (ОК-7, ОК-8; ОПК-1–3, 5; ПК-4, ПК-6) Критерий 5 АИОР (п.2.1), согласованный с

	учетом юридических аспектов в области техносферной безопасности.	требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
8	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в интернациональной профессиональной среде, включая разработку документации, презентацию и защиту результатов <i>инновационной инженерной деятельности</i> .	Требования ФГОС (ОК-4–6, 10–12; ОПК-3), Критерий 5 АИОР (п.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
9	Эффективно работать индивидуально, а также в качестве <i>руководителя группы</i> с ответственностью за работу коллектива при решении инновационных инженерных задач в области техносферной безопасности, демонстрировать при этом готовность следовать профессиональной этике и нормам	Требования ФГОС (ОК-1-3, 8; ОПК-1–4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3.), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
10	Демонстрировать <i>глубокое знание</i> правовых, социальных, экологических и культурных аспектов <i>инновационной инженерной деятельности</i> , <i>компетентность</i> в вопросах охраны здоровья и безопасности жизнедеятельности.	Требования ФГОС (ОК-4, 5; ОПК-2–3; ПК-18, 19), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
11	Понимать необходимость и уметь <i>самостоятельно учиться</i> и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-2–4), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 122 с., 24 рис.,
29 табл., 25 источника.

Ключевые слова: потенциометрический анализ, нитрат-ион, рабочий электрод, электрод сравнения.

Объектом исследования является ионоселективный электрод в качестве электрода сравнения.

Цель работы – разработать конструкцию измерительного датчика для автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях.

В процессе исследования проводился потенциометрический анализ модельных растворов нитрат-ионов, изучалось мешающее влияние температуры, хлорид и сульфат ионов на определение содержания нитрат-ионов в воде.

В результате исследования предложена конструкция электрода сравнения: ионоселективный электрод, опущенный в буферную систему с анионитом. Правильность работы системы проверяли на модельных смесях методом «введено-найдено».

Область применения: лаборатории экологического мониторинга за состоянием окружающей среды.

Оглавление

Реферат.....	14
Введение.....	18
1. Литературный обзор.....	19
1.1 Экологический мониторинг.....	19
1.2 Нитраты в воде.....	21
1.3 Методы определения нитратов в воде.....	25
1.3.1 Фотометрический метод.....	25
1.3.2 Колориметрический метод.....	26
1.3.3 Потенциометрический метод.....	27
1.4 Потенциометрия.....	28
1.4.1 Электродный потенциал. Уравнение Нернста.....	29
1.4.2 Потенциометрическая ячейка.....	30
1.4.3 Электроды потенциометрического метода анализа.....	32
1.4.4 Электроды сравнения.....	34
1.5 Ионоселективные электроды.....	36
1.5.1 Определение активности (концентрации) иона (pA).....	42
2. Экспериментальная часть.....	44
2.1 Системы электрохимических ячеек.....	44
2.2 Подготовка ионоселективного электрода к работе.....	48
2.3 Приготовление растворов для градуировочного графика.....	49
3. Результаты и их обсуждение.....	50
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	61

4.1 Предпроектный анализ	61
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	61
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	62
4.1.3. FAST-анализ	64
4.1.4 Диаграмма Исикавы.....	68
4.1.5 SWOT – анализ.....	70
4.1.6 Оценка готовности проекта к коммерциализации	72
4.2.1 Цели и результат проекта.....	74
4.2.2 Ограничения и допущения проекта	75
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом	75
4.3.1. Контрольные события проекта.....	75
4.3.2 План проекта	76
4.3.3 Определение трудоемкости выполнения работ.....	77
4.3.4 Разработка графика проведения научного исследования.....	79
4.3.5 Бюджет научного исследования.....	82
Заключение	88
5. Социальная ответственность	90
5.1 Введение	90
5.2 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению	91
5.2.1 Химические факторы.....	91
5.3 Региональная безопасность.....	97
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	97

Заключение	102
Список публикаций студента	103
Список использованной литературы	104
Приложение А	107

ВВЕДЕНИЕ

Соединения азота относятся к биогенным веществам, содержащимся в сточных водах. Источники поступления нитратов могут быть сточные производственные воды и хозяйственно-бытовые воды.

В настоящее время процесс контроля параметров сточных вод до и после очистных мероприятий проводят в основном вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа, обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала [1]. Поэтому одним из основных требований к современным системам мониторинга является возможность автоматизированного процесса слежения за параметрами водной среды. По нашему мнению, наиболее перспективным методом с точки зрения автоматизации определения нитрат-ионов является метод ионометрии [2]. Ионометрия – простой и экспрессный метод, использующий недорогие аналитические средства. Метод не требует многостадийной пробоподготовки, сложного лабораторного оборудования, и обработки результатов, а также высококвалифицированного персонала. Продолжительность анализа не превышает более 1–2 мин.

Цель данной работы – разработать конструкцию измерительного датчика для автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Конструкция измерительного устройства предполагает его установку в проточную систему. При реализации ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика; изучить стабильность и влияние мешающих факторов, таких как температура, содержание сульфат и хлорид ионов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Экологический мониторинг

Мониторинг окружающей природной среды представляет собой комплексную систему долгосрочных наблюдений с целью оценки и прогноза изменений состояния биосферы или ее отдельных компонентов под влиянием антропогенных воздействий, предупреждения о создающихся критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей, других живых организмов и их сообществ.

В зависимости от территории, охватываемой наблюдениями, мониторинг подразделяется на три уровня: глобальный, региональный и локальный. Главной задачей глобального мониторинга является слежение за общемировыми процессами и явлениями, включая антропогенные воздействия на биосферу. Региональный мониторинг включает в себя слежение за процессами и явлениями в пределах какого-то региона, где эти процессы и явления могут отличаться и по природному характеру, и по антропогенным воздействиям от базового фона, характерного для всей биосферы. Локальный мониторинг – это слежение за естественными природными явлениями и антропогенными воздействиями на небольших территориях.

Кроме того, в зависимости от объекта наблюдения различают мониторинг базовый (фоновый) и импактный. Целью базового мониторинга является слежение за биосферными явлениями в природной среде, не подверженной региональным антропогенным воздействиям. На глобальном уровне базовый мониторинг проводится на территориях биосферных заповедников – строго охраняемых больших участков, практически не испытывающих локальных воздействий деятельности человека. Импактный

мониторинг – это мониторинг региональных и локальных антропогенных воздействий в особо опасных зонах и точках.

По методам ведения различают мониторинг дистанционный и наземный. Дистанционный мониторинг – это совокупность авиационных и космических методов наблюдения. Наземный мониторинг осуществляется физико-химическими и биологическими методами исследования компонентов природной среды (атмосферный воздух, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, растительность, животный мир, наземные и водные экосистемы в целом), на которые распространяется антропогенное воздействие [1].

Автоматизированная система мониторинга окружающей среды

Автоматизированная система мониторинга окружающей среды обеспечивает полную программу наблюдений, имеет иерархическую двухуровневую структуру. На нижнем уровне расположены приборы и датчики, а также передающая аппаратура программно-аппаратных средств. Верхний уровень образован центральным компьютером системы и приемной аппаратурой (центральный пункт сбора и обработки информации). Связь между уровнями системы осуществляется по коммутируемым телефонным проводам. Передачу информации со стационарных постов осуществляет комплекс программно-аппаратных средств для сбора и выдачи выходной информации в удобной для оператора центрального пункта форме [2].

Создание автоматизированной системы производственного экологического мониторинга (ПЭМ) является необходимым шагом для объективной оценки реакции окружающей среды на техногенное воздействие объектов и принятия своевременных мер по предупреждению негативного влияния на нее.

В настоящее время для мониторинга состояния окружающей среды активно используются автоматизированные системы контроля, разнообразные по своему составу и свойствам.

В качестве простейшей автоматизированной системы слежения за параметрами окружающей среды приведем пример системы мониторинга экологического состояния водной среды «Радуга», разработанной Ассоциацией по решению экологических проблем г. Выборга. Эта система предназначена для измерения параметров водной среды, первичной обработки данных и передачи информации по радиоканалу, обработки и хранения информации в ЭВМ, выдачи результатов измерений в графическом и табличном вариантах на дисплей или принтер.

Задачи по оценке состояния окружающей среды, прогнозу ее изменений и принятию управляющих решений в системе мониторинга решают с помощью математического моделирования на ЭВМ. Используется динамическая постоянно действующая модель (ПДМ), входящая в автоматизированную информационную систему (АИС) мониторинга. Особенность ПДМ – циклическое функционирование: по мере поступления новых данных в АИС они загружаются в ПДМ и на модели «проигрывается» вариант развития моделируемой системы, затем при исходных данных цикл повторяется уже с учетом предыдущего варианта развития и т.д. Отсюда следует очень важное свойство ПДМ: чем дольше функционирует система мониторинга, тем полнее информация и тем ближе модель к моделируемому объекту [3].

1.2 Нитраты в воде

Нитраты – это соли азотной кислоты, которые накапливаются в продуктах и воде при избыточном содержании в почве азотных удобрений.

Метаболизм нитратов в организме человека

При употреблении воды и продуктов с повышенным содержанием нитратов в организм человека поступают не только нитраты, но и их метаболиты: нитриты и нитрозосоединения. Составить точный баланс прихода и расхода нитратов в организме ученым пока не удалось, так как нитраты не только поступают в организм извне, но и образуются в нем. В

малых количествах нитраты постоянно присутствуют в организме человека, как и в растениях, и не вызывают негативных явлений. Все беды начинаются тогда, когда нитратов становится слишком много.

В организм нитраты поступают с водой и пищей, затем они всасываются в тонком кишечнике в кровь. Выводятся преимущественно с мочой. Кроме того, они выводятся с женским молоком. Количество нитратов в молоке зависит от количества и качества овощей в рационе матери и длительности кормления. Максимальное содержание нитратов в молоке бывает в первый месяц после родов, затем оно постепенно снижается.

Главной причиной всех негативных последствий являются не столько нитраты, сколько их метаболиты – нитриты. Нитриты, взаимодействуя с гемоглобином, образуют метгемоглобин, не способный переносить кислород. В результате уменьшается кислородная емкость крови и развивается гипоксия (кислородное голодание). Для образования 2000 мг метгемоглобина достаточно 1 мг нитрита натрия. В нормальном состоянии у человека содержится в крови около 2% метгемоглобина. Если содержание метгемоглобина возрастает до 30%, то появляются симптомы острого отравления (одышка, тахикардия, цианоз, слабость, головная боль), при 50% метгемоглобина может наступить смерть. Концентрация метгемоглобина в крови регулируется метгемоглобинредуктазой, которая восстанавливает метгемоглобин в гемоглобин. Метгемоглобинредуктаза начинает вырабатываться у человека только с трехмесячного возраста, поэтому дети до года, и особенно до трех месяцев, перед нитратами беззащитны.

В литературе, посвященной химизму нитратов, нет сообщения о выделении нитритов из организма человека. Н. И. Опополь считает, что основная их часть идет на образование метгемоглобина. Доказано, что даже при больших концентрациях нитратов в крови (2215 мг/кг) содержание метгемоглобина составляет только 2,1–4,5%, что намного меньше опасных концентраций.

Содержание меггемоглобина возрастает до опасных значений только при поступлении в кровь нитритов. Восстанавливают нитраты в нитриты различные микроорганизмы, заселяющие преимущественно кишечник.

Степень восстановления нитратов, как и при хранении продуктов, зависит от тех же факторов: количества нитратов в продуктах и условий жизнедеятельности микроорганизмов. Для развития кишечной микрофлоры благоприятна слабощелочная и нейтральная среда. Наиболее чувствительны к нитратам люди с пониженной кислотностью желудка. Это дети до года и больные гастритом и диспепсией. У таких людей микрофлора толстого кишечника может проникать в желудок, и тогда резко увеличивается процент восстановления нитратов по сравнению со здоровыми людьми [4].

Откуда берутся нитраты, или природные источники нитратов

Основные источники нитратов в ненарушенных ландшафтах – органическое вещество почвы, минерализация которого обеспечивает постоянное образование нитратов.

Антропогенные источники нитратов подразделяются на аграрные (минеральные и органические удобрения, животноводческое производство), индустриальные (отходы промышленного производства и сточные воды) и коммунально-бытовые. Роль каждого из этих источников в отдельных странах, регионах, областях неодинакова, что зависит от природных условий, соотношения аграрного и промышленного секторов, интенсивности их развития и масштабов производства, степени концентрации точечных источников нитратов и других факторов.

В качестве косвенного фактора, увеличивающего вероятность выноса нитратов с дренажным стоком из почвы, можно рассматривать известкование почвы, стимулирующее минерализационные процессы.

Концентрация нитратов в водоемах возрастает при мелиорации переувлажненных земель и в первые годы их сельскохозяйственного использования. Наиболее высокий уровень нитратов обнаруживается в магистральных водостоках, принимающих дренажные воды. Длительное

сельскохозяйственное использование осушенных земель приводит к некоторому повышению содержания нитратов и в грунтовых водах.

Потенциальное значение осадка сточных вод как источника нитратов определяется способом его утилизации, нормой внесения в почву и скоростью минерализации азотсодержащих соединений. Негативные последствия для окружающей среды осадков сточных вод связаны в основном с загрязнением природных объектов тяжелыми металлами и патогенными микроорганизмами [4].

Нитраты в воде

В России, как и в других странах мира, азотные удобрения в основном производят в виде концентратов, при этом в их ассортименте наибольшее место занимают мочевины и аммиачная селитра. Преимущественное использование аммонийных и амидных форм азотных удобрений в земледелии не снижает опасности значительных потерь азота из почвы в силу быстрой нитрофикации аммонийного азота.

По своему характеру действия на экологическую обстановку традиционные виды органических удобрений (навоз), применяемые в умеренных нормах (20–50 т/га), можно рассматривать как диффузный источник нитратов, который, обеспечивая определенный вклад в нитратный бюджет агроландшафтов, не приводит к выраженному загрязнению природных объектов нитратами.

Отходы животноводческого производства, главным образом сточные воды и активный избыточный ил, отличаются высоким содержанием общего азота (38–1500 мг/дм³), большая часть которого представлена органической и аммонийной формами.

Содержание нитратов в поверхностных и грунтовых водах существенно меняется в зависимости от вида деятельности человека. Большое количество нитратов содержится в коллекторных и дренажных водах, дренирующих сельскохозяйственные территории, на которых применяются азотные удобрения и навоз. Концентрация нитратов в этих

водах может превышать 120 мг/дм³. В естественных (природных) условиях количество их не превышает 9 мг/дм³. Наибольшее количество (свыше 200 мг/дм³) нитратов находится в бытовых стоках и в стоках животноводческих комплексов. Существенному повышению количества нитратов в природных водах способствуют азотные удобрения.

Грунтовые воды содержат, как правило, меньше нитратов, чем поверхностные, поскольку почва служит своего рода «фильтром» по пути передвижения нитратного азота. Чем глубже залегают грунтовые воды, тем меньше содержится в них нитратов.

Наиболее опасными источниками поступления нитратного азота в воду являются отходы животноводческих комплексов, а также применение их стоков и жидкого навоза в повышенных дозах в качестве удобрений.

При пользовании водой с высоким уровнем нитратов необходим комплекс мер по его снижению. Перед употреблением воду необходимо пропускать через аниониты, с тем, чтобы освободиться от нитрат-ионов.

При утилизации сточных вод животноводства рекомендуется ограничить использование их в неразбавленном виде. Наиболее приемлемым и целесообразным является обязательное разбавление стоков водой в 1,5 раза при обязательном внесении в почву фосфорных и калийных удобрений в необходимых дозах [4].

1.3 Методы определения нитратов в воде

1.3.1 Фотометрический метод

Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор (предложен русским ученым В.М. Севергиным, 1795 г.).

Сущность анализа заключается в переводе различных исследуемых соединений (в составе газов, воды и почвы) в раствор с последующим их окрашиванием. Через окрашенный раствор пропускают световой поток и по

светопоглощению такого окрашенного раствора определяют содержание окрашенного исследуемого соединения в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окрашивания раствора и содержанием в нем окрашенного соединения может быть выражена зависимостью

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon cl} \quad (1.1)$$

I – интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор;

I_0 – интенсивность падающего света;

ε – коэффициент поглощения света (зависит от природы окрашенного вещества);

C – концентрация окрашенного вещества в растворе;

l – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение (1.1) и изменить знаки на обратные, то уравнение примет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \quad (1.2)$$

$\lg \frac{I_0}{I}$ – называют оптической плотностью (D) раствора, которая прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора [5].

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-иона основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения [6].

1.3.2 Колориметрический метод

Колориметрический анализ – визуальный метод фотометрического анализа, основанный на установлении концентрации растворимого окрашенного соединения по интенсивности или оттенку его окраски. Чаще всего такое соединение образуется в результате взаимодействия определяемого компонента с подходящим реагентом. После завершения

реакции цвет полученного раствора сравнивают с цветом серии стандартных растворов с известными концентрациями того же соединения. Часто пользуются визуальными колориметрами. В колориметрах погружения наблюдатель уравнивает окраски исследуемого и стандартного растворов, меняя толщину их слоев. Для этого растворы помещают в цилиндры с прозрачным дном, через которое проходит свет от источника; в них погружают монолитные стеклянные цилиндры, способные перемещаться в вертикальном направлении.

Поскольку, по закону Бэра, концентрация раствора обратно пропорциональна толщине его слоя, можно вычислить концентрацию окрашенного соединения в исследуемом растворе, зная его концентрацию в стандартном растворе. В визуальных колориметрах диафрагменного типа для уравнивания окрасок растворителя и исследуемого раствора их рассматривают через светофильтр и изменяют отверстие диафрагмы. Количественный анализ проводят по градуировочной кривой в координатах размер диафрагмы – концентрация вещества, построенной с помощью серии стандартных растворов для данного светофильтра и данной толщины слоя.

Колориметрический анализ отличается простотой и быстротой проведения эксперимента, но по сравнению со спектрофотометрией не очень точен. Нижние границы определяемых концентраций варьируют от 10^{-3} до 10^{-8} моль/дм³.

Метод основан на реакции между нитратами и фенолдисульфоновой кислотой с образованием нитропроизводных фенола, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет. Чувствительность метода $0,1$ мг/дм³ нитратного азота [8].

1.3.3 Потенциометрический метод

Наиболее распространенным для анализа воды и водных экстрактов пищевых продуктов является потенциометрический (ионометрический) метод определения нитратов, основанный на измерении потенциала,

возникающего на мембране ионоселективного электрода при погружении последнего в раствор, содержащий нитрат-ионы. Метод привлекает простотой, быстротой выполнения, возможностью вести определение в мутных и окрашенных средах. Он достаточно хорошо изучен, экспериментально отработан и обеспечен аппаратурой. Чувствительность и избирательность метода зависят от свойств нитратселективного электрода, точнее обусловлены свойствами его мембраны. Нитратселективный электрод относится к ионоселективным электродам с жидкой мембраной, обладающей свойствами полупроницаемости и повышенной избирательности по отношению к определенному типу ионов. Это свойство позволяет определять активность анализируемого иона по результатам одного измерения, т. е. прямым потенциометрическим методом. Электродом сравнения служит, главным образом, хлорсеребряный электрод или каломельный электрод с соответствующими индифферентными соединительными жидкостями [8].

Был выбран именно этот метод, так как его важное преимущество, по сравнению с другими методами, заключается в возможности применения его для автоматизации анализа.

1.4 Потенциометрия

Потенциометрия – один из самых простых электроаналитических методов. Прежде всего он используется для измерений рН, а также для установления ионного состава биологических жидкостей. Это также способ преобразования селективных взаимодействий в аналитический сигнал в молекулярных сенсорных устройствах или в процессе химической реакции.

Потенциометрия основана на измерении потенциала ячейки, т.е. разности потенциалов между двумя электродами (индикаторным электродом и электродом сравнения) в отсутствие тока во внешней цепи. Это позволяет получить информацию о химическом составе раствора. Потенциал и область применения индикаторного электрода зависят от его природы и селективности.

В потенциометрии используют два приема:

- измерение потенциала электрода как функции активности (концентрации) определяемого компонента – прямая потенциометрия;
- измерение потенциала электрода как функции объема реагента, добавленного к пробе – потенциометрическое титрование [9].

1.4.1 Электродный потенциал. Уравнение Нернста

При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого же металла, между твёрдой и жидкой фазами устанавливается равновесие:



Величина электродного потенциала, возникшая на границе Me – раствор, называется равновесным потенциалом E_x . Зависимость E_x от концентрации ионов H^+ в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}} \quad (1.3)$$

E_x – потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла (Me) в растворе;

E^0 – стандартный (нормальный) электродный потенциал или потенциал этого же электрода в растворе с концентрацией ионов, равной 1 моль/л, или, другими словами, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода (потенциал водородного электрода равен 0 при всех температурах);

c_{Me} – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$;

T – абсолютная температура, K;

F – число Фарадея, $F = 9,65 \cdot 10^4$;

n – заряд ионов металла.

Нормальные потенциалы металлических электродов E_0 можно найти в справочной литературе. Для концентрированных растворов и растворов сильных электролитов концентрацию ионов металла c_{Me} в уравнении Нернста заменяют активностью ионов металла a_{Me} .

$$a_{Me} = f c_{Me}$$

f – коэффициент активности иона (справочные данные). Выделяют три основных класса потенциалов:

- электродные;
- редокс (окислительно-восстановительные) мембранные.

Методы *прямой потенциометрии* основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активностей или концентрации участника электродной реакции по измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода.

Изменение равновесного потенциала электрода в зависимости от концентрации (активности) ионов в растворе называется обратимостью электрода относительно данного катиона или аниона. В связи с этим рассматривают электроды первого и второго рода.

1.4.2 Потенциометрическая ячейка

В потенциометрии раствор, содержащий определяемое вещество, активность (концентрацию) которого следует установить, и индикаторный электрод образуют полуэлемент, второй полуэлемент состоит из электрода сравнения (рисунок 1.1).

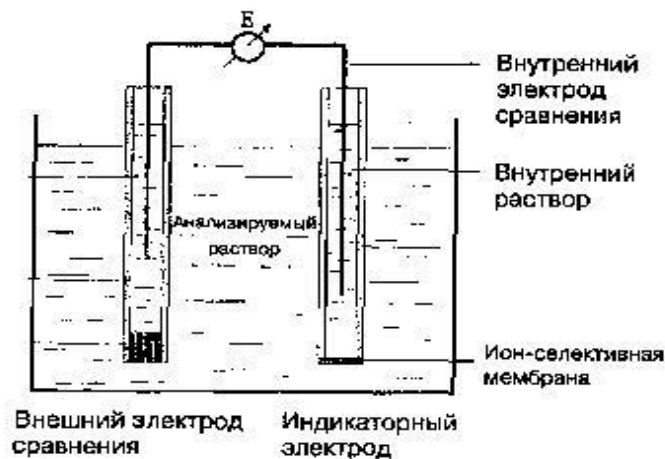


Рисунок 1.1 – Схема ячейки для потенциометрических измерений

Потенциал индикаторного электрода $E_{\text{инд}}$ линейно зависит от логарифма активности (концентрации) определяемого иона. Электрод сравнения в растворе постоянного состава имеет фиксированный потенциал $E_{\text{ср}}$, не зависящий от состава анализируемого раствора. Оба электрода идеально неполяризуемые.

Потенциал ячейки (ЭДС) E описывается следующим уравнением:

$$E = (E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}) + E_j \quad (1.4)$$

где $E_{\text{инд}}$ – потенциал индикаторного электрода;

$E_{\text{ср}}$ – потенциал электрода сравнения;

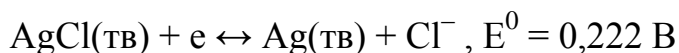
E_j – потенциал жидкостного соединения.

Т.е., ЭДС ячейки определяется разностью потенциалов правого и левого электродов, а полуреакции на электродах определяют их окислительно-восстановительные потенциалы.

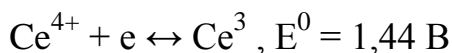
Например, в ячейке



на левом электроде (электрод сравнения) протекает полуреакция



на правом (индикаторном) электроде, т.е. на Pt – полуреакция



Поскольку концентрация хлорид-ионов в электроде сравнения постоянна, потенциал ячейки зависит от соотношения $[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]$.

В правильно составленной потенциометрической ячейке $E_{\text{ср}}$ постоянен, а E_j или постоянен или очень мал (им можно пренебречь) [10].

1.4.3 Электроды потенциометрического метода анализа

Электрод первого рода – металл, погруженный в раствор соли этого же металла. В такой системе потенциал электрода определяется только относительно концентрации (активности) катионов в растворе. К электродам первого рода можно отнести все металлические электроды, а также водородный электрод.

Электрод второго рода – металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли. В этом случае потенциал электрода определяется концентрацией (активностью) анионов.

Примерами электродов второго рода могут служить хлоридсеребряный и каломельный электроды.

В потенциометрическом анализе из электродов составляется гальванический элемент, ЭДС который контролируется в ходе анализа. Гальванический элемент образуют два электрода: индикаторный электрод и электрод сравнения.

Индикаторный электрод – это электрод, который реагирует на изменение концентрации определяемого иона в растворе.

Индикаторные электроды можно классифицировать следующим образом:

а) Классические электроды

Класс 0. Инертные металлы (например, Pt, Au) в контакте с раствором окислительно-восстановительной пары, например, система $\text{Pt} | \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$. Идеальные инертные материалы обратимо обмениваются электронами с компонентами электролита, при этом сами не окисляются и не корродируют.

Класс 1. Обратимые: металл /ион металла (активный металл в контакте с раствором собственного иона), например, $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ (электроды первого рода).

Класс 2. Обратимые: металл в равновесии с насыщенным раствором соли иона металла и избытком аниона X^- , например, $\text{Ag} | \text{AgX}, \text{X}^-$ (электроды второго рода).

Класс 3. Обратимые: металл в равновесии с двумя малорастворимыми солями с общим анионом (или растворимым комплексом иона второго металла) и избытком второго катиона, например, $\text{Pb} | \text{оксалат Pb} | \text{оксалат Ca} | \text{Ca}^{2+}$ (электроды третьего рода).

б) Мембранные (ионоселективные) электроды.

Индикаторные электроды должны удовлетворять следующим требованиям:

- равновесный потенциал электрода должен быть воспроизводимым и устанавливаться быстро, иначе анализ потребует много времени;
- обратимость: потенциал должен изменяться с изменением концентрации иона;
- химическая устойчивость: не должен реагировать с другими компонентами, находящимися в растворе.

В качестве индикаторных электродов используют:

- водородный электрод;
- хингидронный электрод;
- ионоселективные мембранные электроды;
- стеклянный электрод;
- металлические электроды 1-го и 2-го рода (изготавливают из Ag, Hg, Cd).

Электрод сравнения – изготовлен из фаз постоянного химического состава, характеризуется известным, постоянным (не зависящим от концентрации определяемого вещества) потенциалом.

Важными требованиями к электроду сравнения являются: обратимость, воспроизводимость и стабильность во времени.

Обратимость означает, что направление электродной реакции можно изменить, поменяв полярность электрода.

Воспроизводимость выражается стандартным отклонением потенциала ячейки при последовательных измерениях в растворе заданной концентрации.

Стабильность работы электрода оценивают по смещению отклика при измерениях в потоке и по величине стандартного отклонения для заданного раствора.

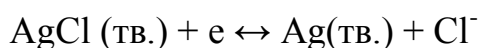
Электроды сравнения, используемые в аналитической практике, являются вторичными эталонами и, как правило, электродами второго рода. Потенциалы электродов сравнения определены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ, первичный электрод сравнения в электрохимии).

1.4.4 Электроды сравнения

а) Хлоридсеребряный электрод (Ag | AgCl, KCl)

Хлоридсеребряный электрод можно приготовить, например, покрыв анод из серебряной проволоки хлоридом серебра методом электролиза 0,1М раствора хлорида. Проволоку, покрытую хлоридом серебра, погружают в раствор KCl с известной концентрацией. Чаще всего это насыщенный раствор 3,8 М, иногда 1,0 М или 0,1 М (рисунок 1.2, а).

Потенциал хлоридсеребряного электрода возникает в результате полуреакции:



Хлоридсеребряный электрод – самый воспроизводимый электрод сравнения с хорошей электрической и химической стабильностью при 25°C. Потенциал электрода зависит от всех компонентов раствора, влияющих на концентрацию ионов серебра. Поэтому нельзя использовать без дополнительного солевого мостика в растворах, содержащих белки, бромид- или сульфид-ионы, которые образуют нерастворимые соединения с ионами серебра, а также в присутствии лигандов, взаимодействующих с AgCl, таких как CN⁻, SCN⁻, и сильных окислителей или восстановителей.

Температурный коэффициент хлоридсеребряного электрода очень мал. Благодаря этому он удобен в тех случаях, когда невозможно поддерживать температуру постоянной. Или при температурах выше 80°C.

б) Каломельный электрод (Hg | Hg₂Cl₂, KCl)

Каломельный электрод состоит из платиновой проволоки, погруженной в пасту из ртути и хлорида ртути (I) в стеклянной трубке. Внутренним раствором служит раствор хлорида калия известной концентрации, насыщенный хлоридом ртути (I) (рисунок 1.2, в).

Потенциал каломельного электрода определяется полуреакцией:



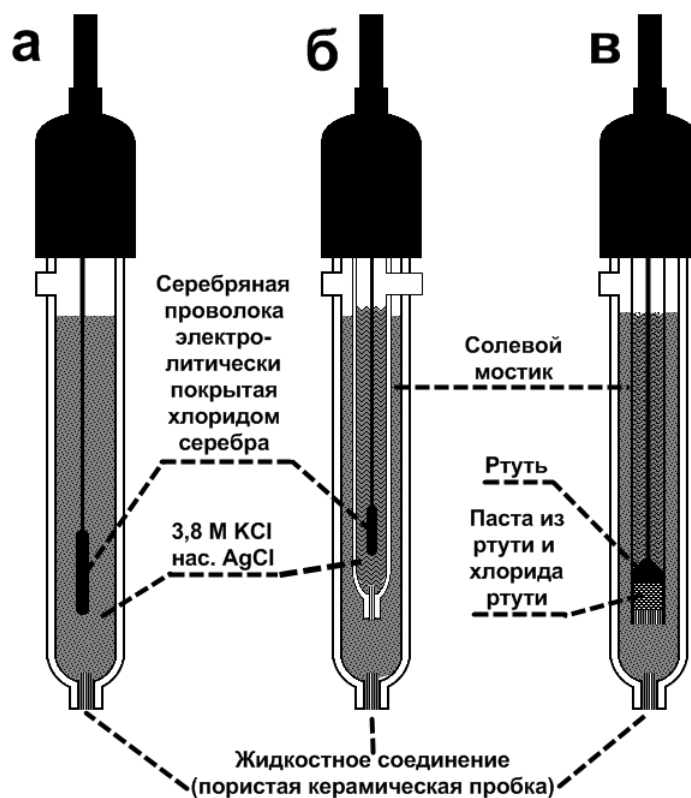


Рисунок 1.2. – Электроды сравнения: а - хлоридсеребряный; б – хлоридсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; в – каломельный электрод

1.5 Ионоселективные электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – полуэлементы, состоящие из ион-селективной мембраны (селективной межфазной границы), внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения стандартной конструкции (рисунок 1.3) или ион-селективной мембраны и твёрдофазного контакта (твёрдотельный электрод). Такой электрод позволяет селективно определять активности одних ионов в присутствии других. Обычно анализируемый раствор является водным.

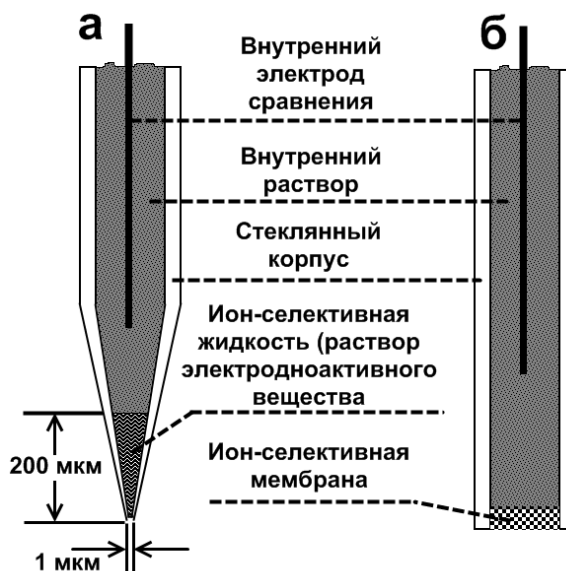


Рисунок 1.3 – Ион-селективные электроды: а – микроэлектрод; б – мембранный макроэлектрод

Эти электроды отличаются от окислительно-восстановительных электродов (электродов нулевого, первого, второго и третьего рода): на ИСЭ не протекает никакой окислительно-восстановительной реакции. Зависимость потенциала ИСЭ от состава раствора обусловлена равновесиями ионного обмена, комплексообразования, распределения и равновесиями осадок-раствор. Часто в качестве внутреннего электрода сравнения ИСЭ содержат электрод второго рода.

Вторым полуэлементом в паре с ион-селективным электродом является внешний электрод сравнения. Контакт между ними осуществляется с помощью солевого мостика. Обычно используют электроды сравнения с двойным жидкостным соединением.

Разность потенциала, измеренная между двумя электродами, равна:

$$E = (\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_3) + \Delta\varphi_j + E_M = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_j + E_M$$

где $\Delta\varphi_0$ – потенциал электрода сравнения, не зависящий от концентрации определяемого иона;

$\Delta\varphi_j$ – потенциал жидкостного соединения;

E_M – мембранный потенциал (описывает поведение ионоселективного мембранного электрода).

Важной характеристикой ИСЭ является *потенциометрический коэффициент селективности* ($K^{пот}_{A,B}$), который показывает, во сколько раз электрод более чувствителен к данным ионам, чем к мешающим.

Например, коэффициент селективности Na-электрода по отношению к K^+ равен 10^3 . Это значит, что электрод в 1000 раз более чувствителен к ионам Na^+ , чем K^+ .

Коэффициенты селективности некоторых электродов приведены в справочниках.

Типы ионоселективных электродов

В зависимости от природы мембраны различают следующие типы ионоселективных мембранных электродов:

Первичные ионоселективные электроды:

- электроды со стеклянной мембраной;
- кристаллические (твердофазные) мембранные электроды;
- электроды с жидкой мембраной:
- жидкие ионообменные мембранные электроды;
- электроды с жидкой мембраной с нейтральными носителями.

Сложные или многомембранные ионоселективные электроды:

молекулярно-чувствительные устройства, такие, как газочувствительные или ферментные электроды.

Ионоселективные полевые транзисторы ИСТП:

Эти типы электродов – гибриды ионоселективных электродов и полевых транзисторов из оксидов металлов.

Конструкции различных ионоселективных электродов приведены на рисунке 1.4.

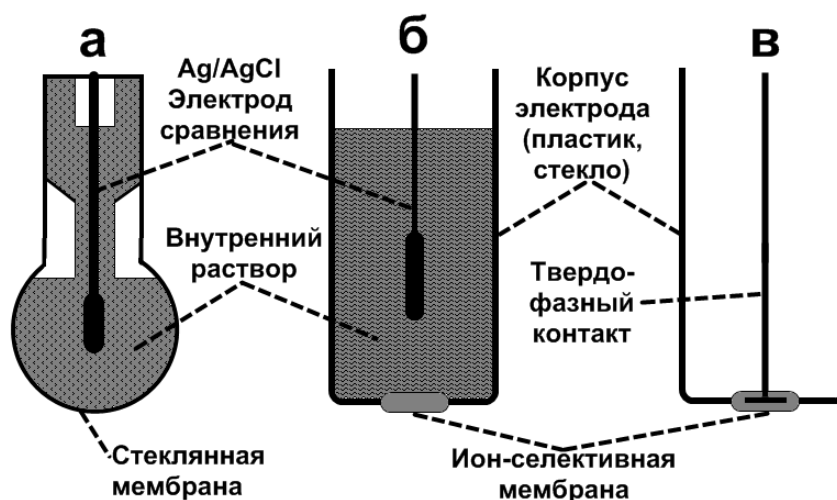


Рисунок 1.4 – Ионоселективные электроды: а – стеклянный электрод; б – электрод с кристаллической мембраной; в – твердотельный электрод с кристаллической мембраной

а) Стеклянные электроды.

Стеклянный электрод для измерения рН – первый ионоселективный электрод, известен с начала XX века. Его широко используют для измерения рН в лабораториях и в мониторинге.

Стеклянный электрод (рисунок 1.4 а) состоит из корпуса, в который налит буферный раствор. В этот раствор погружен внутренний электрод сравнения – чаще всего хлоридсеребряный.

Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из очень тонкого стекла и обычно называется стеклянной мембраной. Однако это не мембрана в обычном смысле этого слова, так как она непроницаема для компонентов раствора. При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы, находящиеся в пустотах силикатного каркаса, на ионы H^+ . Для того, чтобы мембрана электрода приобрела способность к такому обмену, её следует предварительно вымочить в кислом растворе.

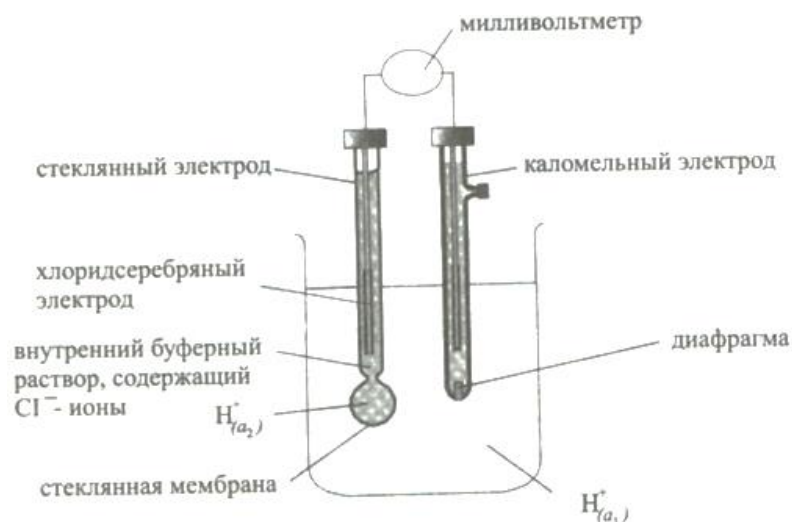


Рисунок 1.5 – Потенциометрическое измерение при помощи стеклянного электрода и каломельного электрода сравнения

Комбинированный электрод состоит из стеклянного электрода и внешнего электрода сравнения. Электрод сравнения контактирует с раствором пробы с известным рН через жидкостное соединение.

Для получения стабильных значений потенциала стеклянный электрод необходимо вымачивать в разбавленном буферном растворе. Поверхность стекла поглощает воду, образуется слой гидратированного геля. Одновременно образуются силанольные группы, и ионы натрия в слое гидратированного геля замещаются на ионы H^+ .

б) Кристаллические (твердофазные) электроды

Мембраны таких электродов состоят из ионных кристаллов или их смесей. Иногда они представляют собой монокристаллы, например, у фторидселективного электрода на основе LaF_3 . Чаще всего мембраны изготавливают из порошков, уплотнённых прессованием или плавлением. Материалом мембраны могут служить такие соли:



Электроды с кристаллическими мембранами на основе галогенидов серебра предназначены, главным образом, для определения анионов, но их можно использовать и для определения иона серебра.

Предел обнаружения ионоселективных электродов на основе галогенидов серебра зависит от природы материала мембраны и определяется минимальной активностью ионов серебра $a_{\text{Ag}^+ \text{ min}}$, обусловленной процессами на границе раздела мембрана/раствор. Источниками поступления ионов серебра в раствор служат:

- сам материал мембраны (его растворимость определяется константой произведения растворимости галогенида серебра);
- соосажденные и адсорбированные на мембране ионы серебра.

Таким образом, электроды с мембранами из нерастворимых солей не являются инертными. Указанные реакции обуславливают предел обнаружения таких электродов порядка 10^{-5} – 10^{-6} М.

Фторидный электрод – один из самых важных электродов с кристаллической мембраной. С его помощью можно легко и достаточно селективно определить фториды (10^0 – 10^{-6} М). Электродная мембрана его состоит из монокристаллической пластинки LaF_3 с добавками Eu(II) для повышения электропроводности мембраны. Внутренний раствор содержит 0,1М NaF и 0,1М NaCl . В него погружен хлоридсеребряный электрод. Рабочий интервал рН фторидного электрода лежит в интервале рН 5,5–6,5, создаваемом ацетатным или цитратным буфером.

в) Электроды с жидкой мембраной

Жидкие мембраны представляют собой трех- или четырехкомпонентные мембраны с положительно или отрицательно заряженными или нейтральными подвижными носителями (переносчиками) ионов. Подвижные носители – соединения с центрами, способными связывать ионы, как правило, внедренные в пластифицированные поливинилхлоридные матрицы. С помощью таких электродов определяют ионы нитрата и кальция. Активным компонентом мембраны кальциевого ион-селективного электрода служит додецилфосфат кальция, растворенный в диоктилфенилфосфате. Электродная функция кальциевого электрода

выполняется в интервале 10^{-1} – 10^{-6} М, основные мешающие ионы: H^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} .

г) Сложные (многослойные) ионоселективные электроды.

Чувствительные потенциометрические устройства состоят из основного чувствительного элемента (ионоселективного электрода) и модифицирующего мембранного слоя, который ведет себя как дополнительная селективная граница раздела. Природа модифицирующего слоя (химически активного или неактивного) повышает селективность сигнала.

Чувствительность основного элемента увеличивается при определении различных неорганических газовых и органических молекул [11].

1.5.1 Определение активности (концентрации) иона (рА)

- с использованием градуировочного графика

Методом прямой потенциометрии концентрацию или активность иона при наличии ионоселективного электрода можно найти по градуировочному графику.

Зависимость потенциала ионоселективного электрода от активности иона может отклоняться от уравнения Нернста. Её можно приближённо описать уравнением:

$$E = \text{const} \pm S \lg a_A \quad (1.5)$$

где E – потенциал электрода;

const – постоянная, зависящая от природы мембраны;

S – угловой коэффициент электродной функции, теоретически равный 59,16 мВ/рА для однозарядного иона (положительная для катионов, отрицательная величина для анионов);

a_A – активность исследуемого иона А.

Указанная зависимость позволяет в достаточно широком диапазоне активности получить линейный градуировочный график.

Для построения калибровочного графика используют серию стандартных растворов с известной концентрацией определяемых ионов.

Стандартные растворы готовят последовательным разбавлением исходного раствора (например, 0,1М), приготовленного по точной навеске соли определяемого иона.

Измеряют электродный потенциал при погружении электрода в эти растворы и строят график зависимости в системе координат $E(\text{мВ}) - \ln C$ ионов. Затем измеряют потенциал исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

- методом добавок

Метод добавок применяют для нахождения концентрации определяемого вещества в пробах со сложной или неизвестной основой.

Метод основан на измерении изменения потенциала электрода при добавлении известного объема стандартного раствора к известному объему пробы. Объем стандартного раствора должен быть малым во избежание изменения ионной силы, концентрации определяемого иона и потенциала жидкостного соединения.

Рекомендуется добавлять определяемый ион в количестве примерно 100% от исходного.

Методом множественных добавок можно не только найти концентрацию определяемого иона, но и оценить величину S для отклика электрода [12].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Системы электрохимических ячеек

В работе для определения концентрации нитрат-ионов использовали метод ионометрии, где в качестве рабочего электрода применяли ион-селективный электрод. В данной работе использовались три типа электродов сравнения:

1. В качестве стандартной использовали следующую систему: электрод сравнения – хлорид-серебряный электрод (рисунок 2.1).

2. В качестве электрода сравнения ионоселективный электрод, опущенный в раствор нитратов с концентрацией 10^{-5} моль/дм³ (рисунок 2.2).

3. В качестве электрода сравнения ионоселективный электрод, опущенный в буферную систему с анионитом. Буферную систему готовили следующим образом: Ионит АН-31 разделили на две части и перевели в хлоридную и нитратную формы. Сорбцию проводили в статических условиях в растворах КСl и KNO₃ с концентрацией 3,64 моль/дм³ в течение 2 дней. Затем проводили отмывку анионита дистиллированной водой. Далее смешали две части вместе и залили дистиллированной водой. В эту буферную систему опустили ионоселективный электрод (рисунок 2.3).

Схемы трех электрохимических ячеек представлены на рисунке

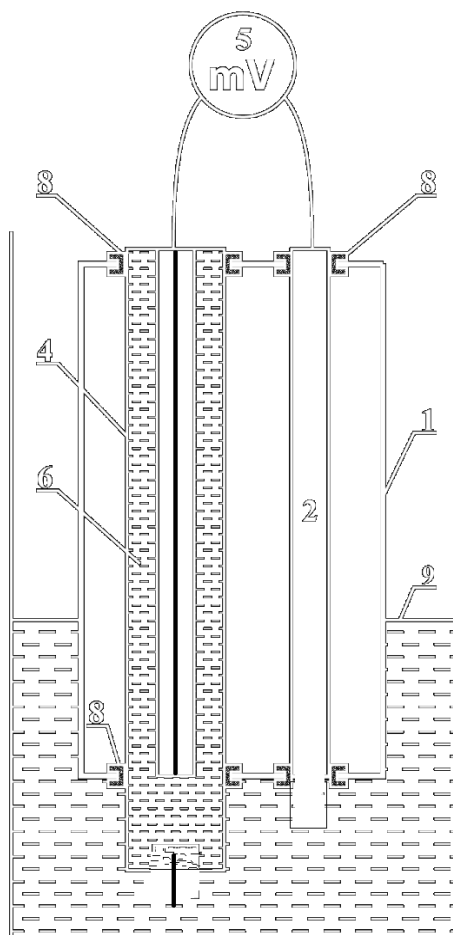


Рисунок 2.1 – Система из ионоселективного и хлоридсеребряного электрода

- 1 – Корпус электрода;
- 2 – Ионоселективный электрод;
- 4 – Хлоридсеребряный электрод;
- 5 – Потенциометр;
- 6 – Раствор малорастворимого соединения;
- 7 – Керамическая мембрана;
- 8 – Уплотнители;
- 9 – Исследуемый раствор.

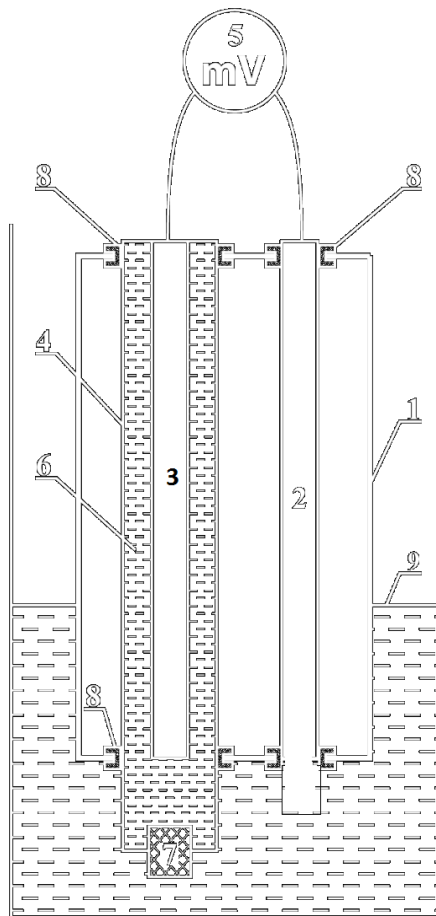


Рисунок 2.2 – Система из двух ионоселективных датчиков

1 – Корпус электрода;

2 и 3 – Ионоселективный электрод;

4 – Электрод сравнения;

5 – Потенциометр;

6 – Раствор нитратов с концентрацией 10^{-5} моль/дм³;

7 – Керамическая мембрана;

8 – Уплотнители;

9 – Исследуемый раствор.

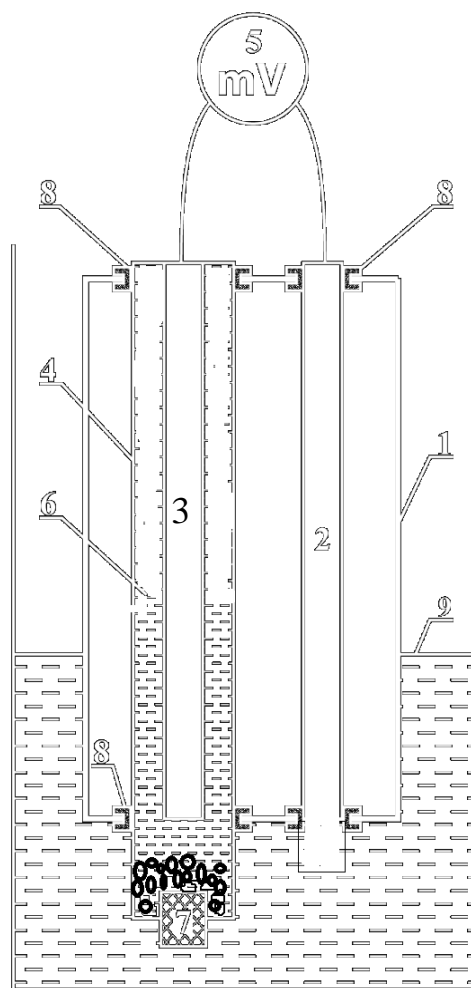


Рисунок 2.3 – Система из двух ионоселективных датчиков

- 1 – Корпус электрода;
- 2 и 3 – Ионоселективный электрод;
- 4 – Электрод сравнения;
- 5 – Потенциометр;
- 6 – Буферный раствор с анионитом;
- 7 – Керамическая мембрана;
- 8 – Уплотнители;
- 9 – Исследуемый раствор.

Для измерения потенциала в электрохимической ячейке использовалась стандартная схема потенциометра (рисунок 2.4), который был изготовлен в лаборатории каф. ЭБЖ.

Потенциостат – это электронный прибор, автоматически контролирующий потенциал электрода и поддерживающий заранее заданную его величину. При этом необходим третий электрод в качестве электрода сравнения, находящегося в электролитической ячейке; разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом измеряется электронным вольтметром, каждый раз, когда возникает отклонение потенциала от заранее заданного нужного значения, потенциостат генерирует ток такого направления и величины, что отклонение потенциала от заданного очень быстро компенсируется.

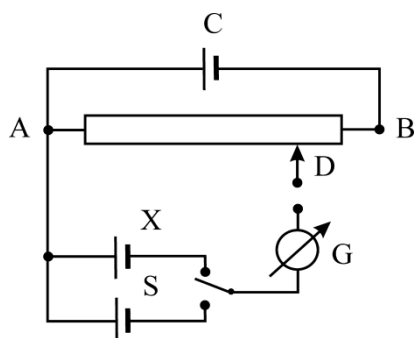


Рисунок 2.4 – Схема потенциостата

2.2 Подготовка ионоселективного электрода к работе

1. Перед началом работы с ионоселективным электродом необходимо убедиться в отсутствии у него механических повреждений, обратив особое внимание на целостность мембраны и чистоту ее поверхности.

2. Поместить электрод при комнатной температуре в раствор KNO_3 концентрации 10^{-2} моль/дм³, предварительно сняв с мембраны защитный колпачок, и выдержать его в растворе не менее 24 часов.

3. Промыть погружаемую часть электрода дистиллированной водой.

2.3 Приготовление растворов для градуировочного графика

Для приготовления $1,0 \text{ моль/дм}^3$ стандартного раствора брали навеску $25,25 \text{ г KNO}_3$ на 200 мл и растворяли дистиллированной водой. Затем путем последовательного десятикратного разведения основного стандартного раствора, приготовили градуировочные растворы с концентрацией 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При мониторинге сточных вод содержание нитрат-иона не должно превышать предельно-допустимой концентрации.

В таблице 3.1 указаны предельно-допустимые концентрации для нитратов и выбранные диапазоны концентраций для исследования.

Таблица 3.1 – Предельно-допустимые концентрации и диапазон определения концентраций нитрат-иона

Диапазон определяемых концентраций нитрат-иона, мг/дм ³	Норматив ПДК для вод рыбохозяйственного назначения (Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»), мг/дм ³	Норматив ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения (ГН 2.1.5.1315-03) мг/дм ³
6,2–6200 (10 ⁻⁴ –10 ⁻¹ моль/дм ³)	0,40	0,45

Соответствие концентраций нитратов в моль/дм³ и мг/дм³ показано в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Соответствие концентраций

C, моль/дм ³	C, мг/дм ³
10 ⁻¹	6200
10 ⁻²	620
10 ⁻³	62
10 ⁻⁴	6,2

10^{-5}	0,62
-----------	------

Обычно равновесный потенциал ионоселективного электрода измеряется относительно хлоридсеребряного электрода. Однако недостатком этого электрода является неустойчивость потенциала, вызванная постепенным растворением AgCl с поверхности электрода и высокой поляризующей способностью. Это значительно усложняет процесс автоматизации для определения содержания компонентов в водном объекте. Поэтому, в данной работе предложено в качестве электрода сравнения использовать второй ионоселективный электрод, опущенный в раствор с постоянной концентрацией нитрат-ионов. Для создания постоянной концентрации нитрат-ионов в электроде сравнения использовали два способа: раствор с заданной концентрацией нитрат-ионов (10^{-5} моль/л) и буферную систему на основе анионита. Таким образом, в работе исследованы три электрохимических системы:

1. В качестве стандартной использовали следующую систему: электрод сравнения – хлорид-серебряный электрод (система 1).

2. В качестве электрода сравнения ионоселективный электрод, опущенный в раствор нитратов с концентрацией 10^{-5} моль/дм³ (система 2).

3. В качестве электрода сравнения ионоселективный электрод, опущенный в буферную систему с анионитом (система 3).

Для подтверждения, что в используемой буферной системе на основе ионита создается постоянная концентрация нитратов, измеряли концентрацию с помощью хлоридсеребряного электрода (система 1). Как видно из таблицы 3.3 необходимо 2 недели, чтобы установилась постоянное значение потенциала и, следовательно, концентрация нитратов на уровне 0,0005 моль/дм³.

Таблица 3.3 – Концентрация нитратов в буферной системе

Дата	E, мВ
17.04	0,4542
18.04	0,4456

21.04	0,4350
5.05	0,4265
10.05	0,4218
13.05	0,4199
19.05	0,4237
26.05	0,4351

Для подтверждения работоспособности предложенных систем была измерена градуировочная характеристика на трех системах для концентраций нитрат-ионов 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/дм³. Измерения градуировочных графиков повторяли в течение месяца.

Из рисунков 3.1; 3.2; 3.3 видно, что линейность градуировочного графика наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций, стабильность градуировочных графиков удовлетворительна.

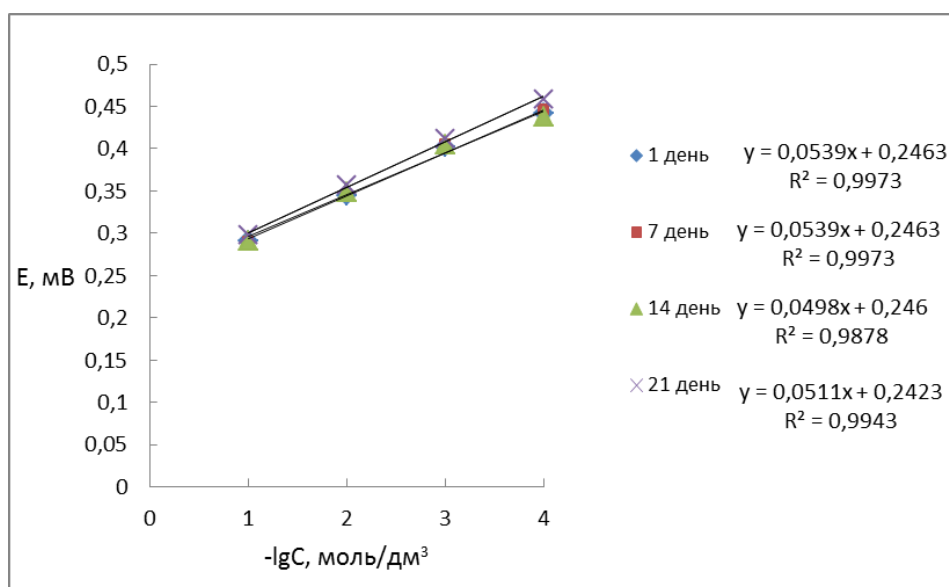


Рисунок 3.1 – Градуировочная характеристика нитратов в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/дм³ (система 1)

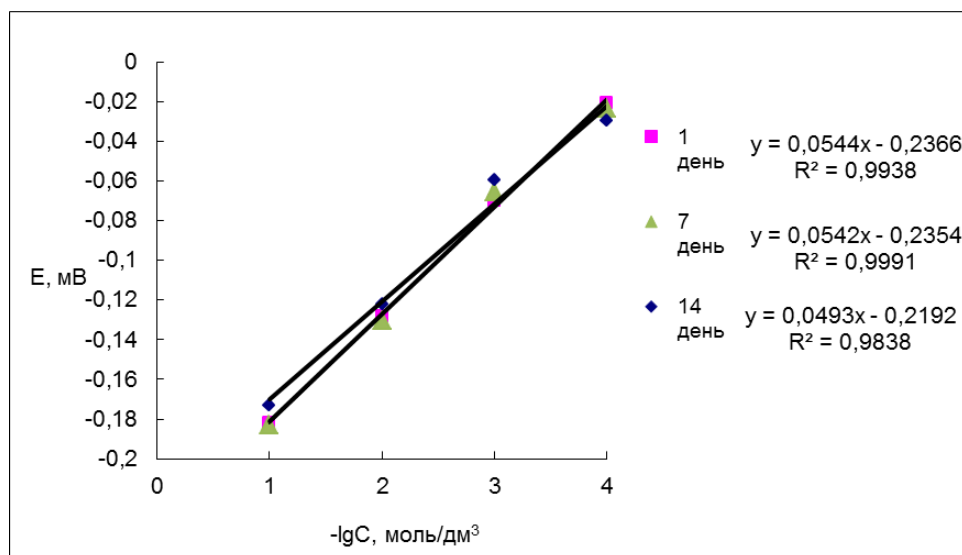


Рисунок 3.2 – Градуировочная характеристика нитратов в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/дм³ (система 2)

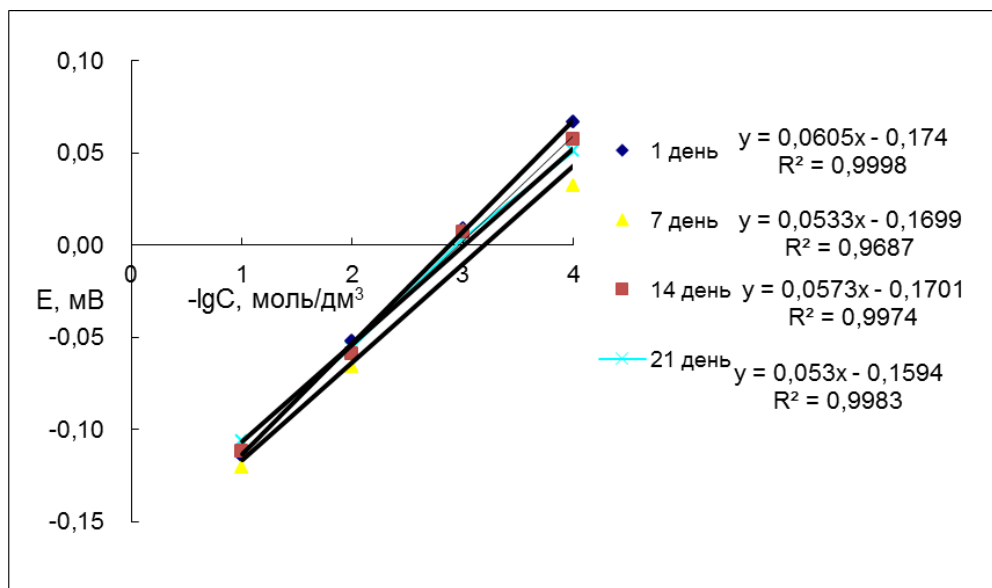


Рисунок 3.3 – Градуировочная характеристика нитратов в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/дм³ (система 3)

В работе изучена стабильность работы системы из ионоселективных электродов в течение 12 часов. Как видно из рисунка 3.4 постоянное значение потенциала достигается после 10 часов измерений. Таким образом, градуировочная характеристика для изученных систем в случае использования их в проточных автоматизированных системах должна быть снята после установления постоянного значения потенциала.

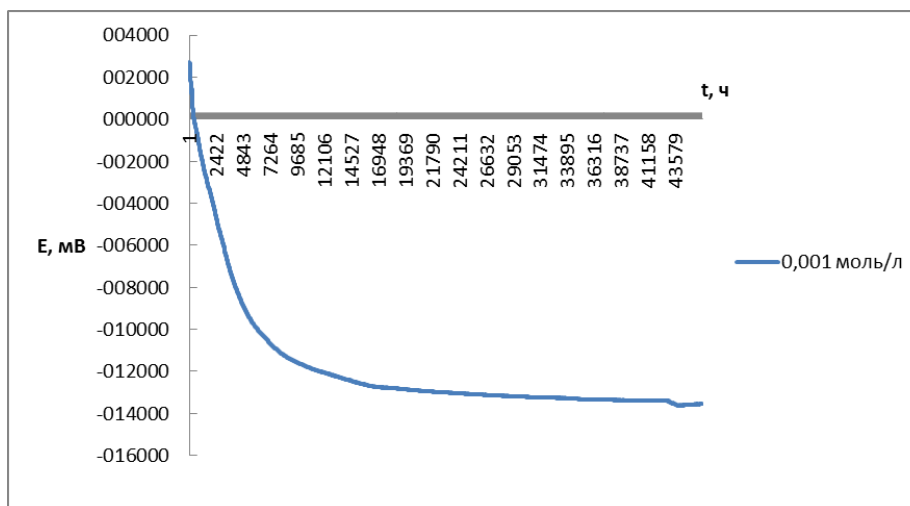


Рисунок 3.4 – Стабильность работы системы 3

В работе изучено влияния различных мешающих факторов на определение содержания нитрат-ионов (температура, присутствие мешающих ионов, перемешивание).

Потенциометрия (или ионометрия) основана на измерении разности электродных потенциалов, возникающей на границе электрод–электролит.

$$E = E_1 - E_2, \quad (3.1)$$

где 2 – электрод сравнения, 1 – рабочий электрод

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{NO_3} \quad (3.2)$$

где:

E – электродный потенциал;

E_0 – стандартный электродный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл·моль⁻¹;

z – число электронов, участвующих в процессе;

C_{NO_3} – концентрация нитрат-ионов в анализируемом растворе, моль/дм³.

Для нашей системы уравнение будет выглядеть таким образом:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_1 - E_2 + \frac{RT}{zF} \ln C_{NO_3} = const + \frac{RT}{zF} \ln C_{NO_3} = \\ &= const + \frac{RT}{zF} 2,3 \log C_{NO_3}\end{aligned}\quad (3.3)$$

При изучении зависимости влияния температуры на определение концентрации нитрат-ионов, уравнение примет вид:

$$\Delta E = const + \frac{R \lg C_{NO_3} \times 2,3}{zF} T \quad (3.4)$$

Угол наклона уравнения (3,3), то есть коэффициент b будет зависеть от температуры:

$$b = \frac{RT}{zF} 2,3 = 2 \times 10^{-4} T \quad (3.5)$$

Таким образом, из уравнений 3.3, 3.5 видно, что наклон графического графика зависит от температуры.

Для изучения влияния температуры на разность потенциалов исследуемых систем раствор с нитратами с концентрациями 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/дм³ постепенно нагревали от 5°C до 35°C в термостате, собранном в лаборатории на кафедре ЭБЖ ТПУ и измеряли разности потенциалов.

На рисунках 3.5; 3.6; 3.7 представлены зависимости потенциала от температуры при разных концентрациях. Как видно из уравнения 3.4, наклон зависимости разности потенциалов от температуры будет увеличиваться при уменьшении концентрации. Полученные экспериментальные зависимости удовлетворительно совпадают с теоретическим уравнением 3.4.

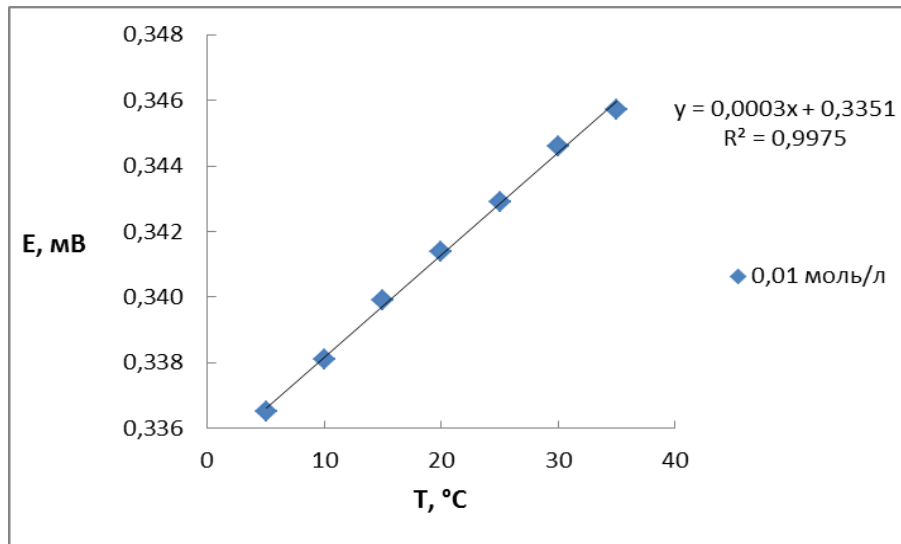


Рисунок 3.5 – Зависимость потенциала от температуры (система 1)

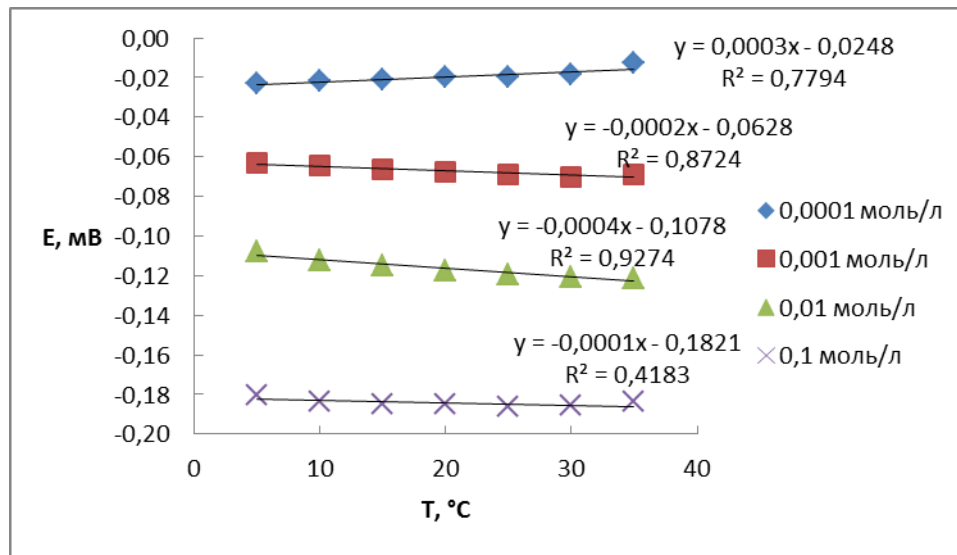


Рисунок 3.6 – Зависимость потенциала от температуры (система 2)

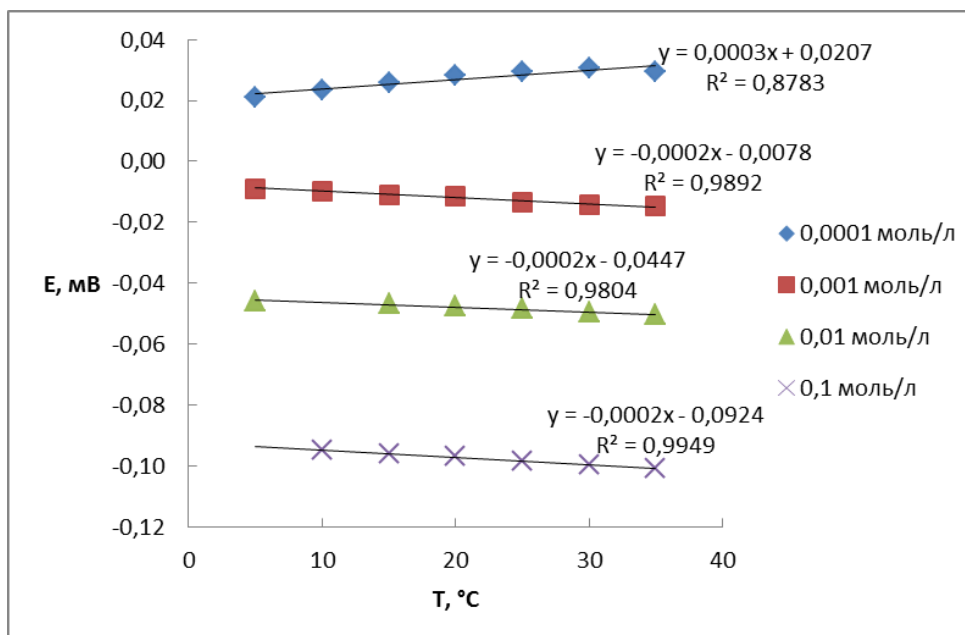


Рисунок 3.7 – Зависимость потенциала от температуры (система 3)

На рисунках 3.8; 3.9 представлены зависимости угла наклона прямой от температуры. Видно, что наклон графика соответствует теоретическому, однако наблюдается занимаемая систематическая погрешность. Полученные зависимости можно использовать для учета влияния температуры на показания датчиков в программной части проектируемой автоматизированной системы контроля содержания нитрат-ионов.

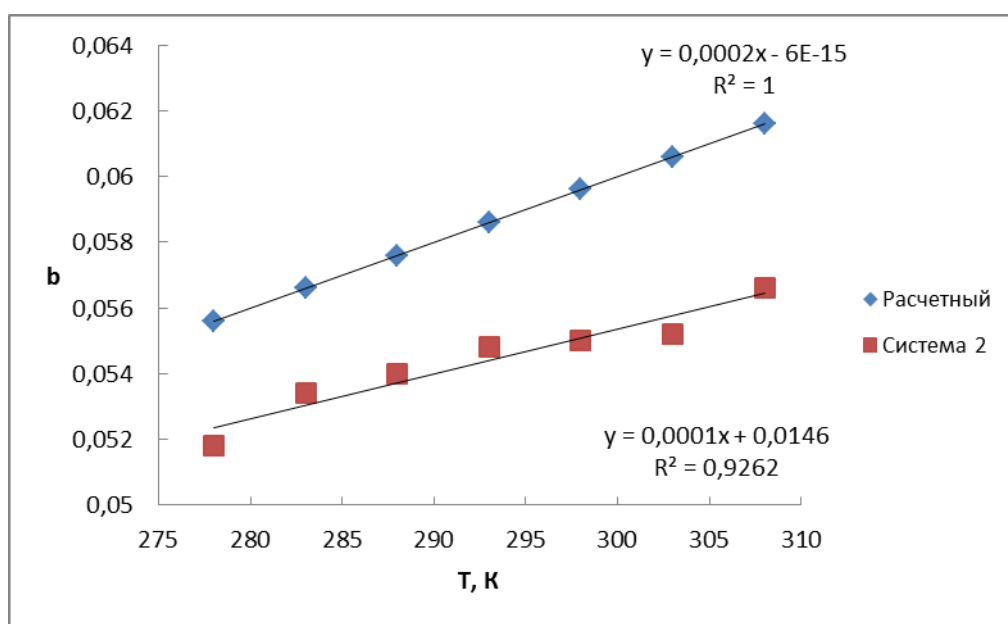


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента угла наклона от температуры (система 2)

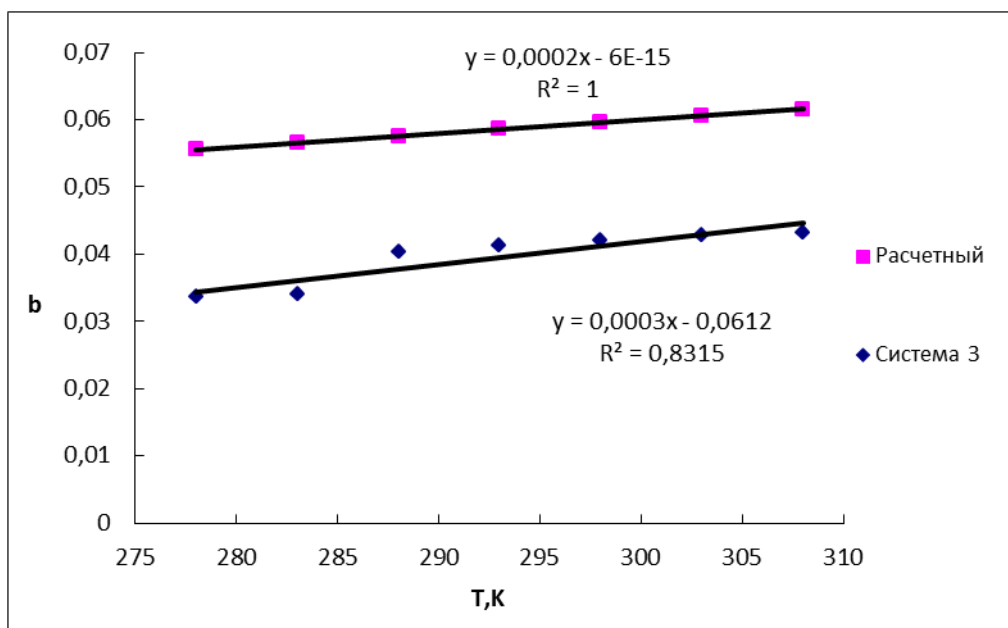


Рисунок 3.9 – Зависимость коэффициента угла наклона от температуры (система 3)

Дополнительно рассматривалось влияние сульфатов и хлоридов на определение содержания нитрат-ионов. Брали концентрации нитратов 6,2; 62; 620; 6200 мг/дм³ и смешивали с раствором KCl (3,297 г) или K₂SO₄ (2,808 г) с концентрациями 620, 1240, 1860, 2480, 3100 мг/дм³.

На рисунках 3.10; 3.11 представлены зависимости потенциала от концентрации хлоридов и сульфатов при разной концентрации нитрат-ионов.

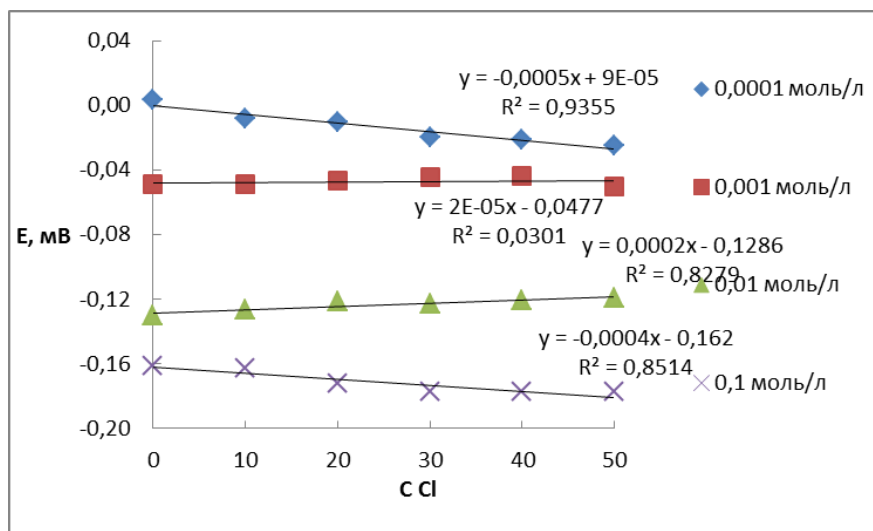


Рисунок 3.10 – Влияние хлоридов на содержания нитрат-ионов

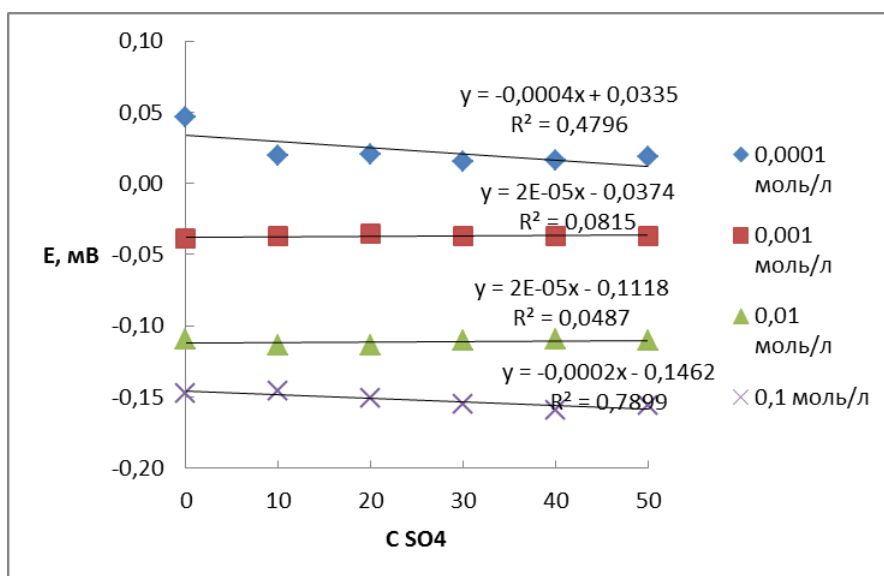


Рисунок 3.11 – Влияние сульфатов на содержания нитрат-ионов

На рисунках 3.12; 3.13 представлены зависимости коэффициента b (угла наклона) градуированного графика от концентрации хлоридов и

сульфатов. Из графиков видно, что влияние хлоридов и сульфатов на определение нитрат-ионов незначимо.

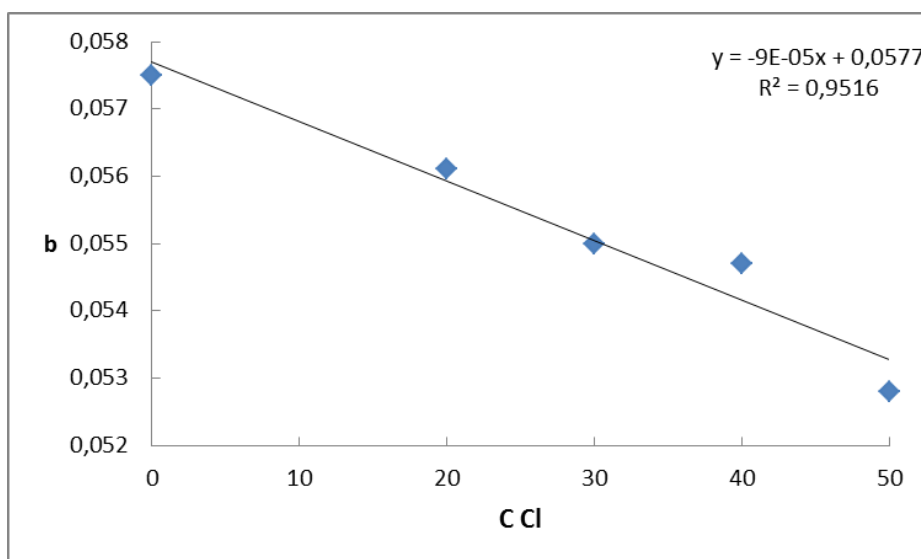


Рисунок 3.12 – Влияние хлоридов на содержания нитрат-ионов

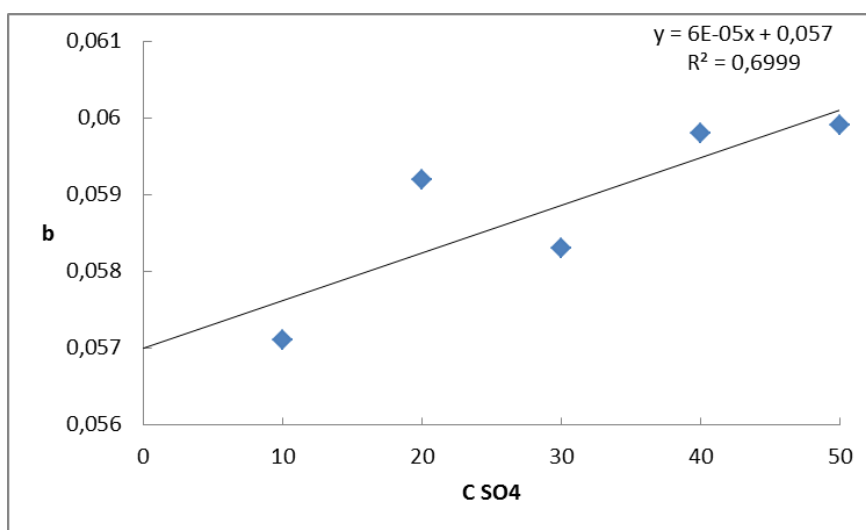


Рисунок 3.13 – Влияние хлоридов на содержания нитрат-ионов

Для проверки правильности работы трех систем, использовали метод «введено-найдено». Были приготовлены растворы нитрат-ионов с концентрациями 0,0005; 0,005; 0,05 моль/дм³ и измерены разности потенциалов. По градуировочным графикам нашли концентрацию и оценили случайную погрешность эксперимента и относительную погрешность определения введенной концентрации. Результаты представлены в таблицах 3.4; 3.5; 3.6.

Таблица 3.4 – Результаты по методу введено-найдено с системой 1

Введено С, моль/дм ³	Найдено С, моль/дм ³	Δ, %
0,0005	0,000506 ± 0,000007	1,2
0,005	0,0043 ± 0,0008	13,2
0,05	0,053 ± 0,003	5,6

Таблица 3.5 – Результаты по методу введено-найдено с системой 2

Введено С, моль/дм ³	Найдено С, моль/дм ³	Δ, %
0,0005	0,00048 ± 0,00003	4,2
0,005	0,0047 ± 0,0003	5,8
0,05	0,048 ± 0,002	4

Таблица 3.6 – Результаты по методу введено-найдено с системой 3

Введено С, моль/дм ³	Найдено С, моль/дм ³	Δ, %
0,0005	0,00048 ± 0,00003	4,6
0,005	0,0057 ± 0,0008	13,8
0,05	0,055 ± 0,005	9,2

Из таблиц видно, что погрешность определения концентрации нитрат-ионов не превышает 14%. Причем погрешность при использовании предложенных систем 2 и 3 не превышает погрешность, полученную в стандартной системе 1.

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Соединения азота относятся к биогенным веществам, содержащимся в сточных водах. Источники поступления нитратов могут быть сточные производственные воды и хозяйственно-бытовые воды.

Цель данной работы – разработать систему автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Конструкция измерительного устройства предполагает его установку в проточную систему. При реализации ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика; изучить стабильность и влияние мешающих факторов, таких как температура, содержание сульфат и хлорид ионов.

Система разрабатывается для аналитической лаборатории, которая проводит мониторинг вод дистанционно.

Условно рынок для данной разработки можно разделить на уровни производственных учреждений, которые может заинтересовать данная установка. А именно:

1. Промышленные предприятия.
2. Очистные сооружения.
3. Службы мониторинга вод.

В таблице 4.1 представлена карта сегментирования рынка.

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка

		Вариация мониторинга		
		Отбор проб вручную и анализ в лаборатории	Отбор проб вручную и анализ экспрестестом	Автоматический контроль без отбора проб вручную.
Сложность проведения анализа	Сложный			
	Средний			
	Легкий			

	Службы мониторинга вод.
	Очистные сооружения.
	Промышленные предприятия.

Результатом работы является создание демонстрационной системы для автоматического контроля нитрат-ионов в сточной воде.

Как видно из карты сегментирования, система необходима всем видам учреждений. Соответственно она и будет наиболее перспективной разработкой.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов. Данный анализ проводится с помощью оценочной карты и отображен в таблице 4.2. Для анализа взят контроль концентрации нитратов в лабораторных условиях, который рассмотрен под номером один, а под номером два – разработанная автоматизированная система.

Таблица 4.2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений по контролю концентраций нитрат-ионов

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б ₁	Б ₂	К ₁	К ₂
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Диапазон концентраций	0,2	5	5	1	1
2. Быстрота анализа	0,1	3	5	0,3	0,5
3. Простота исполнения	0,05	2	5	0,1	0,25
4. Энергоэффективность	0,25	4	5	1	1,25
5. Долговечность использования	0,05	5	3	0,25	0,15
6. Безопасность	0,1	4	5	0,4	0,5
Экономические критерии оценки эффективности					
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	4	5	0,2	0,25
2. Цена	0,1	3	4	0,3	0,4
3. Предполагаемый срок эксплуатации	0,05	5	3	0,25	0,15
Итого	1	35	40	3,8	4,45

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

Где

K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл *i*-го показателя.

Проанализировав оценочную карту, можно сделать вывод, что разработанная автоматизированная система имеет высокий уровень конкурентоспособности, чем продукция конкурента. Позиции конкурентов особенно уязвимы в простоте использования метода измерения концентрации нитратов.

Конкурентное преимущество разработанной системы заключается в широком диапазоне измеряемых концентраций и простоте использования, однако уступает в долговечности использования.

4.1.3. FAST-анализ

FAST-анализ выступает как синоним функционально-стоимостного анализа. Суть этого метода базируется на том, что затраты, связанные с созданием и использованием любого объекта, выполняющего заданные функции, состоят из необходимых для его изготовления и эксплуатации и дополнительных, функционально неоправданных, излишних затрат, которые возникают из-за введения ненужных функций, не имеющих прямого отношения к назначению объекта, или связаны с несовершенством конструкции, технологических процессов, применяемых материалов, методов организации труда и т.д.

Проведение FAST-анализа предполагает шесть стадий:

1. Выбор объекта FAST-анализа;
2. Описание главной, основных и вспомогательных функций, выполняемых объектом;
3. Определение значимости выполняемых функций объектом;
4. Анализ стоимости функций выполняемых объектом исследования;
5. Построение функционально-стоимостной диаграммы объекта и ее анализ;
6. Оптимизация функций выполняемых объектом.

Стадия 1. Объектом FAST – анализа является систему автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях.

Стадия 2. Главная функция объекта – измерение концентрации нитрат-ионов в сточной воде. Система состоит из рабочего ионоселективного электрода; ионоселективного электрода сравнения, опущенного в буферный раствор; температурного датчика.

Основная функция по деталям: рабочий ионоселективный электрод – измеряет активность нитрат-ионов, электрод сравнения – относительно чего измеряется потенциал, буферный раствор с анионитом – поддержание определенной концентрации нитрат-ионов в электроде сравнения.

Вспомогательные функции: температурный датчик – измеряет температуру воды.

Вся информация о главной, основных и вспомогательных функциях объекта исследования представлена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Кол-во деталей	Выполняемая функция	Ранг функции		
			главная	основная	вспомогательная
Система автоматизированного контроля содержания нитрат-ионов	–	Ф1. Измерение концентрации нитрат-ионов в сточной воде	✓		
Рабочий ионоселективный электрод	1	Ф2. Измерение активности нитрат-ионов		✓	
Электрод сравнения	1	Ф3. Относительно чего измеряется потенциал		✓	
Буферный раствор с анионитом	1	Ф4. Поддержание определенной концентрации нитрат-ионов		✓	
Температурный датчик	1	Ф5. Измерение температуры воды			✓

Стадия 3. Для оценки значимости функций используем метод расстановки приоритетов, предложенный Блумбергом В.А. и Глущенко В.Ф.

На первом этапе строим матрицу смежности функций (таблица 4.4).

На втором этапе преобразуем матрицу смежности в матрицу количественных соотношений функций (таблица 4.5).

На третьем этапе определим значимости функций путем деления балла, полученного по каждой функции, на общую сумму баллов по всем функциям.

Таблица 4.4 – Матрица смежности

	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
Ф1	=	>	>	>	>
Ф2	<	=	>	>	<
Ф3	<	<	=	>	<
Ф4	<	<	<	=	<
Ф5	<	>	>	>	=

Таблица 4.5 – Матрица количественных соотношений функций

	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5	ИТОГО
Ф1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	7
Ф2	0,5	1	1,5	1,5	0,5	5
Ф3	0,5	0,5	1	1,5	0,5	4
Ф4	0,5	0,5	0,5	1	0,5	3
Ф5	0,5	1,5	1,5	1,5	1	6
						Σ=25

Для функции 1 относительная значимость равна $7/25 = 0,28$; для функции 2 – $5/25 = 0,2$; для функции 3 – $4/25=0,16$; для функции 4 – $3/25=0,12$; для функции 5 – $6/25=0,24$. Сумма коэффициентов значимости всех функций равняется 1.

Стадия 4. Анализ стоимости функций, выполняемых объектом исследования.

На данной стадии с помощью специальных методов оценивается уровень затрат на выполнение каждой функции. Сделать это возможно с помощью применения нормативного метода. Расчет стоимости функций приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Определение стоимости функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Кол-во деталей	Выполняемая функция	Норма расхода, кг	Трудо-емкость детали, нормо-ч	Стои-мость мате-риала, руб	Заработ-ная плата, руб	Себесто-имость, руб
Система автоматизиро	–	Ф1. Измерение концентрации	–	–	–	–	–

Наименование детали (узла, процесса)	Кол-во деталей	Выполняемая функция	Норма расхода, кг	Трудо-емкость детали, нормо-ч	Стои-мость мате-риала, руб	Заработ-ная плата, руб	Себесто-имость, руб
ванного контроля содержания нитрат-ионов		нитрат-ионов в сточной воде					
Рабочий ионоселективный электрод	1	Ф2. Измерение активности нитрат-ионов	–	1	300	120	420
Электрод сравнения	1	Ф3. Относительно чего измеряется потенциал	–	1	300	120	420
Буферный раствор анионитом	1	Ф4. Поддержание определенной концентрации нитрат-ионов	–	2	200	4	204
Температурный датчик	1	Ф5. Измерение температуры воды	–	3	250	83	333
Итого:							1377

Общая стоимость функций равна 1377 рублей. Для функции 2 – $420/1377 = 0,31$; для функции 3 – $420/1377 = 0,31$; для функции 4 – $204/1377=0,15$; для функции 5 – $333/1377=0,24$.

Стадия 5. Построение функционально-стоимостной диаграммы объекта и ее анализ.

Информация об объекте исследования, собранная в рамках предыдущих стадий, на данном этапе обобщается в виде функционально-стоимостной диаграммы (ФСД) (рисунок 4.1). Анализ построенной ФСД показывает явное наличие рассогласования по функциям 2, 3, 4. Необходимо провести работы по ликвидации данных диспропорций.

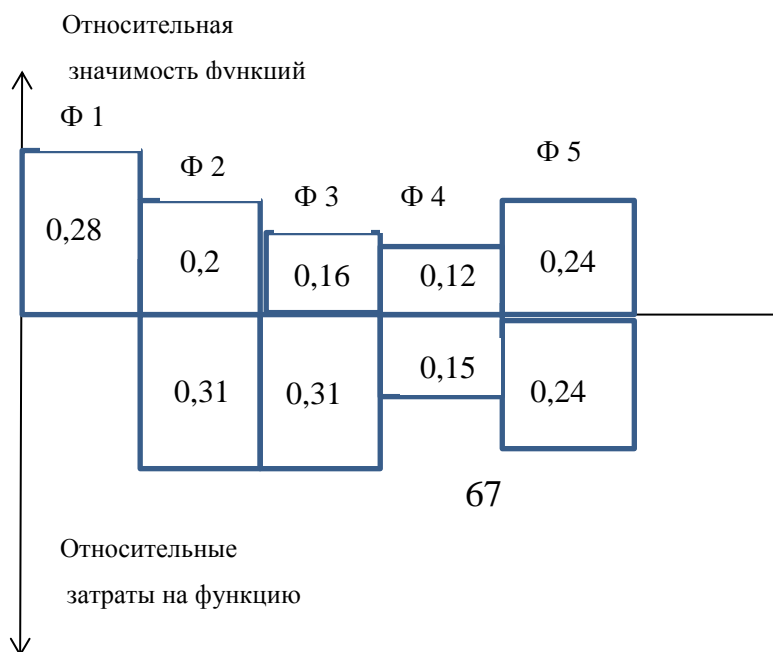


Рисунок 4.1 – Функционально-стоимостная диаграмма
Стадия 6. Оптимизация функций выполняемых объектом.

На данном этапе для экономии предлагается следующее:

- ✓ найти и использовать более дешевые, но не менее надежные электроды;
- ✓ найти более подходящий анионит для буферного раствора.

4.1.4 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы – графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Для разрабатываемой системы характерны следующие причинно-следственные связи (рисунок 4.2).

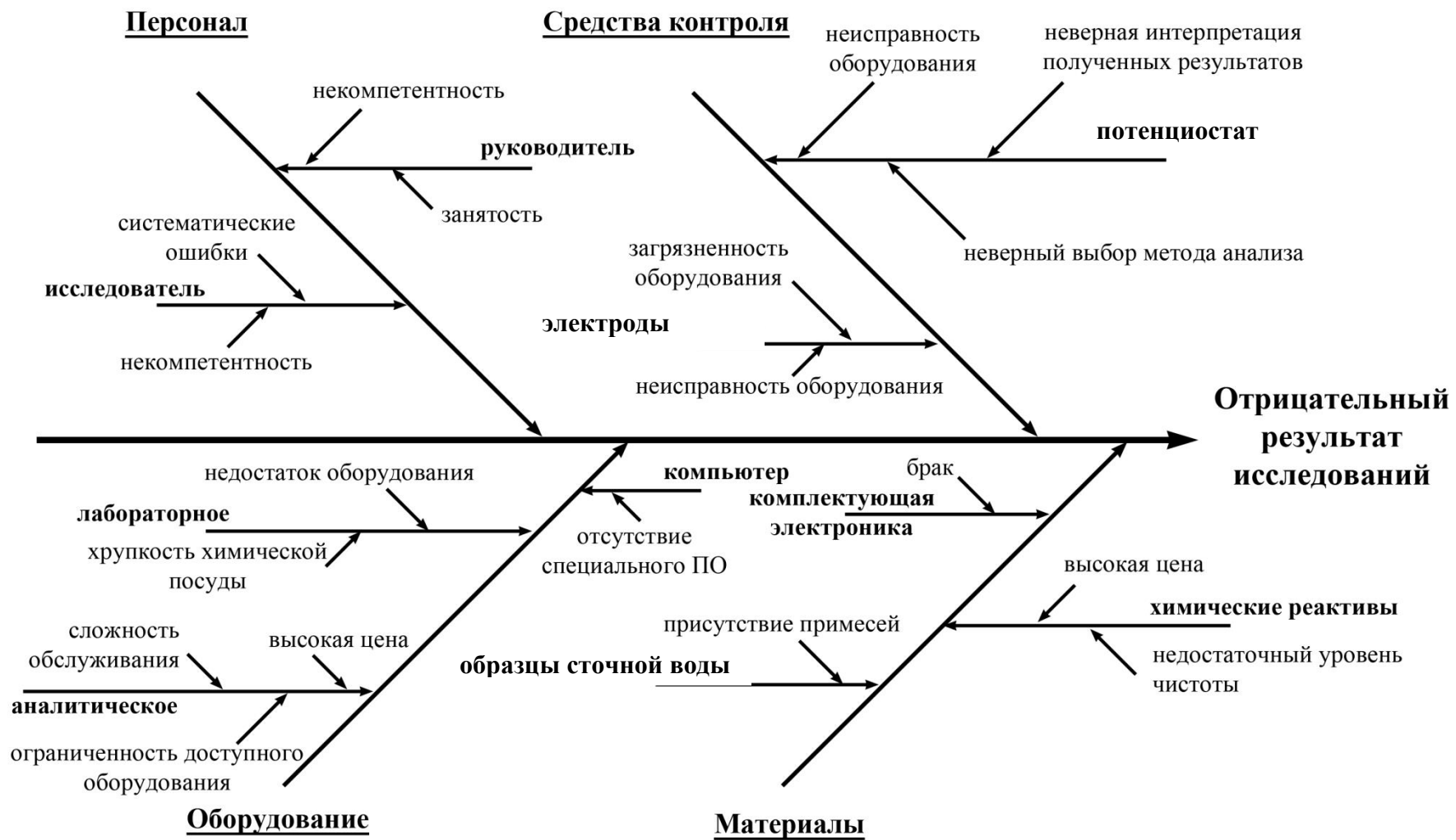


Рисунок 4.2 – Диаграмма Исикавы

4.1.5 SWOT – анализ

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Итоговая матрица SWOT

	Сильные стороны: С1. Автоматический мониторинг нитрат-ионов С2. Низкая стоимость С3. Простота использования	Слабые стороны: Сл1. Низкая энергоэффективность аккумулятора Сл2. Небольшой срок использования электродов.
<p>Возможности:</p> <p>В1. Возможность просмотра концентраций нитратов в режиме on-line.</p> <p>В2. Возможности для роста в связи с отсутствием аналогов использования данной ситемы</p>	<p>В1С1 – При совмещении автоматического мониторинга и возможности просмотра в режиме on-line делают разработку уникальным товаром.</p> <p>В1С2 – Низкая стоимость и возможность просмотра в режиме on-line повышают конкурентоспособность разработки.</p> <p>В1С3 – Простота использования и возможность просмотра в режиме on-line повышают конкурентоспособность разработки.</p> <p>В2С1 – Автоматический мониторинг и отсутствие аналогов делают разработку уникальным товаром.</p> <p>В2С2 – отсутствие аналогов у конкурентов и низкая стоимость повышают нашу конкурентность на рынке.</p> <p>В2С3 – Простота использования и отсутствие</p>	<p>В1Сл1 – Недолгий период автоматического мониторинга.</p> <p>В1Сл2 – Недолгий период автоматического мониторинга.</p> <p>В2Сл1Сл2 – Совмещение возможностей и слабых сторон позволит совершенствовать установку, заменять комплектующие на более энергоэффективные, а так же увеличить функционал установки. Вследствие этого возможно повысить конкурентоспособность разработки.</p>

	аналогов дают нам преимущества перед потенциальными конкурентами.	
<p>Угрозы:</p> <p>У1: Низкая энергоэффективность аккумулятора.</p> <p>У2; Небольшой срок использования электродов.</p>	<p>У1С1 – Короткий срок мониторинга в автоматическом режиме.</p> <p>У1С2С3 – Существует несколько вариантов аккумуляторов, но они усложняют, утяжеляют и увеличивают стоимость разработки.</p> <p>У2С2С3 – Замена электродов может повысить стоимость разработки.</p>	<p>У1Сл1 – Замена аккумулятора усложнит, увеличит стоимость разработки.</p> <p>У2Сл2 – Увеличение срока использования электродов повысит эффективность системы.</p>

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. В таблице 4.8 приведена интерактивная матрица возможностей, угроз, сильных и слабых сторон проекта.

Таблица 4.8 – Интерактивная матрица

Возможности проекта	Сильные стороны проекта			Слабые стороны проекта	
	С1	С2	С3	Сл1	Сл2
В1	+	+	+	0	-
В2	+	+	+	-	-
Угрозы проекта					
У1	-	-	-	-	0
У2	+	+	-	-	-

Анализ интерактивных таблиц представляется в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей:

В1С1; В1С2; В2С3; В2С1; В2С2; У2Сл1; У2С2; У1С2С3.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: данная разработка имеет низкую стоимость, легка в сборке, а так же имеет широкий диапазон измеряемых концентраций. Замена аккумулятора на более энергоэффективный увеличит срок службы системы, но так же увеличит стоимость, массу, усложнит конструкцию.

4.1.6 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации. В таблице 4.9 представлены показатели степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

При проведении анализа по таблице, приведенной ниже, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации.

Таблица 4.9 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
-----	--------------	--	---

1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	1
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	2	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	43	36

По результатам оценки степени готовности проекта к коммерциализации можно сделать вывод, что данная разработка является перспективной. Однако на данном этапе проработаны только начальные стадии подготовки проекта. Необходимо провести точную оценку стоимости данного проекта. С привлечением специалистов разработать бизнес-план и стратегию коммерциализации проекта, а также разработать механизм реализации проекта.

4.2.1 Цели и результат проекта

В данном разделе приводят информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Под заинтересованными сторонами проекта понимаются лица или организации, которые активно участвуют в проекте или интересы которых могут быть затронуты как положительно, так и отрицательно в ходе исполнения или в результате завершения проекта. Это могут быть заказчики, спонсоры, общественность и т.п. Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 4.10. В табл. 4.11 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.10 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Исполнители: Научный руководитель Ларионова Е.В., к.х.н., доцент кафедры ЭБЖ ТПУ; Булыгина К.А. магистрант группы 1EM51	Разработать систему автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях.
Производственные учреждения	Автоматизированный мониторинг нитрат-ионов в сточных водах.

Таблица 4.11 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Создание системы автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов
Ожидаемые результаты проекта:	Возможность автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях.
Критерии приемки результата проекта:	Достижение цели проекта.

Требования к результату проекта:	Научно-исследовательская работа должна быть проведена в определенные сроки.
	Достижение необходимых функциональных требований системы.

Таким образом, цель данного проекта – создание системы автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в сточных водах.

4.2.2 Ограничения и допущения проекта

В таблице 4.12 приведены факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта.

Таблица 4.12– Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
1. Бюджет проекта	9852,804 руб
1.1. Источник финансирования	ООО «Газпром»
2. Сроки проекта:	01.09.2016 – 1.06.2017
2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2016
2.2. Дата завершения проекта	1.06.2017

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

4.3.1. Контрольные события проекта

В рамках данного раздела необходимо определить ключевые события проекта, определить их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Принятие решения о разработке, постановка цели и задач	28.02.17–14.03.17	Приказ
2	Составление и утверждение задания	14.03.17–16.03.17	Отчет по НИР
3	Изучение литературы	16.03.17–24.03.17	Отчет по НИР
4	Приобретение электродов и анионита	24.03.17–31.03.17	Отчет по НИР
5	Подготовка к работе электродов и анионита	31.03.17–14.04.17	Отчет по НИР
6	Подготовка растворов	14.04.17–17.04.17	Отчет по НИР
7	Проведение экспериментов	17.04.17–15.05.17	Отчет по НИР
8	Анализ полученных результатов.	15.05.17–22.05.17	Отчет по НИР
9	Подготовка и оформление отчета	22.05.17–2.06.17	Отчет по НИР
10	Сдача проекта	2.06.17–14.06.17	Сдача проекта

Основная часть работы была выполнена студентом: подбор и изучение материалов по тематике, Покупка материалов и комплектующих, сборка камеры, получение экспериментальных данных, подготовка и оформление отчета.

Научный руководитель, в свою очередь – осуществил постановку целей и задач, составил и утвердил техническое задание, разработал календарный план и вместе со студентом подвел итоги работы.

4.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный план проекта. Линейный график представлен в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, рабочие дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)

1	Принятие решения о разработке, постановка цели и задач	1	28.02.17	14.03.17	Ларионова Е.В. Булыгина К.А.
2	Составление и утверждение задания	2	14.03.17	16.03.17	Ларионова Е.В.
3	Изучение литературы	8	16.03.17	24.03.17	Булыгина К.А.
4	Приобретение электродов и анионита	7	24.03.17	31.03.17	Ларионова Е.В.
5	Подготовка к работе электродов и анионита	14	31.03.17	14.04.17	Булыгина К.А.
6	Подготовка растворов	3	14.04.17	17.04.17	Булыгина К.А.
7	Проведение экспериментов	20	17.04.17	15.05.17	Булыгина К.А.
8	Анализ полученных результатов.	5	15.05.17	22.05.17	Ларионова Е.В. Булыгина К.А.
9	Подготовка и оформление отчета	10	22.05.17	2.06.17	Булыгина К.А.
10	Сдача проекта	8	2.06.17	14.06.17	Ларионова Е.В. Булыгина К.А.
Итого:		78			

Из таблицы следует, что продолжительность работ составила 78 дней. Из которых руководитель занят 23 дня.

4.3.3 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож}$ используется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{мини} + 2t_{маxi}}{5}, \quad (4.3)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.

$t_{мини}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{маxi}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Для выполнения перечисленных в таблице Перечень этапов, работ и распределение исполнителей работ требуются специалисты:

- студент (С);
- научный руководитель (НР).

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях $T_{рd}$, учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %. Исходя из полученной трудоемкости, рассчитывается продолжительность работ, на каждом этапе проектирования, по следующей формуле:

$$T_{рd} = \frac{t_{ож}}{K_{вн}} * K_{д}, \quad (4.4)$$

где $K_{вн}$ – коэффициент выполнения работ, учитывающий влияние внешних факторов на соблюдение предварительно определенных длительностей, в частности, возможно $K_{вн} = 1$.

$t_{ож}$ – продолжительность работы, дн.

$K_{д}$ – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсацию непредвиденных задержек и согласование работ ($K_{д} = 1-1,2$). В данном случае принимаем $K_{д} = 1,1$.

4.3.4 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика необходимо каждый этап перевести в календарные дни. Рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{\text{кд}} = T_{\text{рд}} \cdot T_{\text{кал}}, \quad (4.5)$$

где $T_{\text{кд}}$ – продолжительность выполнения этапа в календарных днях;

$T_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности, позволяющий перейти от длительности работ в рабочих днях к их аналогам в календарных днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности рассчитывается по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.6)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней году (365 дней).

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году (101 дней).

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году (17 дней).

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 101 - 17} = 1,48$$

Полученные данные отображены в таблице. Временные показатели проведения научного исследования. На основании этой таблицы строится Диаграмма Ганта – тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График представлен в виде таблицы с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу. На графике наглядно видно, что большое количество времени было потрачено экспериментальную часть, а также на подготовку к работе анионита.

Таблица 4.15 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Этап	Исполнитель	Продолжительность работ (дни)			Длительность работ			
			$t_{\min i}$	$t_{\max i}$	$t_{ожi}$	$T_{РД}$, раб. дни		$T_{КД}$, кал.дни	
						НР	С	НР	С
1	Принятие решения о разработке, постановка цели и задач	НР – 80 % С – 20%	1	2	1,4	1,232	0,308	1,82	0,46
2	Составление и утверждение задания	НР – 100 %	2	3	2,4	2,64		3,91	
3	Изучение литературы	С – 100 %	8	14	14,4		15,84		23,44
4	Приобретение электродов и анионита	НР – 100%	7	10	8,2	9,02		13,35	
5	Подготовка к работе электродов и анионита	С – 100 %	14	15	14,4		15,84		23,44
6	Подготовка растворов	С – 100 %	3	4	3,4		3,74		5,54
7	Проведение экспериментов	С – 100 %	20	25	22		24,2		35,82
8	Анализ полученных результатов.	НР – 50 % С – 50%	5	10	7	3,85	3,85	5,70	5,70
9	Подготовка и оформление отчета	С – 100 %	10	14	11,6		12,76		18,88
10	Сдача проекта	С – 100 %	8	10	8,8		9,68		14,33
	Итого		78	107	93,6	16,74	86,21	24,78	127,6

Таблица 4.16 – Календарный план-график проведения НИ

№ Работ	Вид работ	Исполнитель и	Т _{кi} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ										
				март			апрель			май				
				1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Принятие решения о разработке, постановка цели и задач	Научный руководитель, студент	2,32	■										
2	Составление и утверждение задания	Научный руководитель	2,3		▨									
3	Изучение литературы	Студент	7,1		■									
4	Приобретение электродов и анионита	Научный руководитель	23,4			▨								
5	Подготовка к работе электродов и анионита	Студент	27,7				■							
6	Подготовка растворов	Студент	35,8					■						
7	Проведение экспериментов	Студент	5,3					■						
8	Анализ полученных результатов.	Научный руководитель, студент	55,4									▨		
9	Подготовка и оформление отчета	Студент	7,8											■
10	Сдача проекта	Научный руководитель, студент												▨

Штриховка: ■ – студент; ▨ – руководитель

4.3.5 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

Расчет материальных затрат

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3–5 % от цены). Результаты представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Сырье, материалы, покупные изделия

Наименование	Кол-во	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Ионоселективные электроды	2	2910	5820
Анионит АН31	30 г	250	75
Соль KNO ₃	100 г	4,08	4,08
Соль KCl	100 г	120	120
Колбы на 50 мл	5	248	1240
Колба на 100 мл	1	290	290
Пипетка стеклянная на 5 мл	1	30	30
Всего за материалы			7579,08
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			2273,724
Итого по статье			9852,804

Бюджет на сырье, материалы и покупные изделия составил 7579,08 рублей, плюс транспортно-заготовительные расходы 2273,724 рубля. Итого по статье сырье, материалы и покупные изделия вышло 9852,804 рублей.

Расчет основной заработной платы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.7)$$

где

$Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (4.8)$$

где

$Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{р}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м}}{F_{д}}, \quad (4.9)$$

где

$Z_{м}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

$F_{д}$ – действительный месячный фонд рабочего времени научно-технического персонала, равный 22 рабочих дня.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{м} = Z_{б} \cdot k_{р}, \quad (4.10)$$

где

$Z_{б}$ – базовый оклад, руб.;

$Z_{б}=26300$ руб – базовый оклад руководителя,

$Z_{б}=1750$ руб – базовый оклад магистранта.

$k_{р}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Месячный должностной оклад научного руководителя:

$Z_{м}=26300 * 1,3 = 34190$ руб.

Месячный должностной оклад магистранта:

$$З_{\text{м}} = 1750 * 1,3 = 2275 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата научного руководителя:

$$З_{\text{дн}} = 34190 / 22 = 1554 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата магистранта:

$$З_{\text{дн}} = 2275 / 22 = 103,4 \text{ руб.}$$

Расчёт основной заработной платы работников приведён в табл. 4.18.

Таблица 4.18 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б ,руб.	k _р	З _м ,руб	З _{дн} ,руб.	T _р ,раб. дн.	З _{осн} ,руб.
Научный руководитель	26300	1,3	34190	1554	23	35742
Магистрант	1750	1,3	2275	103,4	78	8065,2

Таблица демонстрирует заработную плату руководителя и магистранта. У руководителя 35742 рублей за 30 рабочих дней. У магистранта 8065,2 рублей за 30 рабочих дней.

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата плановых и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.11)$$

где

З_{доп} – дополнительная заработная плата, руб.;

k_{доп} – коэффициент дополнительной зарплаты;

З_{осн} – основная заработная плата, руб.

В табл. 4.19 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.19 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	35742	8065,2
Дополнительная зарплата	3574,2	806,52
Итого по статье $C_{зп}$	39316,2	8871,72

В итоге дополнительная заработная плата руководителя 3574,2 руб, у магистранта 806,52 руб. Итого заработная плата руководителя 39316,2; у магистранта 8871,72.

Отчисления на социальные нужды

В данном разделе учитываются обязательные взносы в пенсионный фонд, фонд социального страхования, а также медицинского страхования.

На 2017 г. в соответствии с Налоговым кодексом РФ, главы 34, статья 427 «Пониженные тарифы страховых взносов» отчисления на социальные нужды для НИИ будут составлять 30,2%

Данные расходы рассчитываются по следующей формуле:

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (4.12)$$

где $k_{внеб}=30,2\%$ коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Для научного руководителя:

$$C_{внеб} = k_{внеб} * C_{зп} = 0,302 * 39316,2 = 11873,5 \text{ руб.}$$

Для студента:

$$C_{внеб} = k_{внеб} * C_{зп} = 0,302 * 8871,72 = 2679,3 \text{ руб.}$$

Таблица 4.20 – Отчисления на социальные нужды

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
$C_{зп}$	39316,2	8871,72
Отчисления на социальные нужды	11873,5	2679,3

Отчисления на социальные нужды для руководителя составляют 11873,5 рублей, для магистранта 2679,3 рублей.

Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70–90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80–100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.13)$$

где $k_{\text{накл}} = 0,4$ – коэффициент накладных расходов.

Для научного руководителя:

$$C_{\text{накл}} = 0,4 * 39316,2 = 15726,48 \text{ руб.}$$

Для студента:

$$C_{\text{накл}} = 0,4 * 8871,72 = 3548,69 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости магистерской диссертации, которая представлена в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Калькуляция плановой себестоимости магистерской диссертации

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
1. Материалы	9852,804
2. Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИОКР	48187,92
4. Отчисления на социальные нужды	14552,8
5. Накладные расходы	19275,17

Итого себестоимость ВКР, руб.	91868,69
-------------------------------	----------

Общий бюджет затрат на ВКР составляет 91868,69 рублей, из которых затраты на материалы – 9852,804 рублей, основная и дополнительная заработные платы для исполнителей проекта 48187,92 рублей. На отчисления во внебюджетные фонды было потрачено 14552,8 рублей, а на накладные расходы – 19275,17 рублей.

Заключение

В ходе выполнения работы была построена карта сегментирования рынка, в которой отображены основные заинтересованные стороны в результатах проекта, а также обнаружена основная сильная сторона разработки.

Проведен краткий анализ конкурентных технических решений и комплексный анализ проекта, в котором представлены технические и экономические критерии оценки эффективности. Также проведена оценка конкурентоспособности разработки.

Построена интерактивная матрица проекта, в которой выявлены слабые и сильные стороны проекта, относительно возможностей и угроз со стороны внешнего воздействия. Несоответствия взаимосвязей проекта, помогают в выявлении необходимости проведения стратегических изменений.

В результате проведенного FAST-анализа были выявлены диспропорции между относительными затратами на функцию и её относительной значимостью. Были предложены шаги, которые помогут снизить затраты и при этом не понизить потребительские свойства объекта.

Построена причинно-следственная диаграмма Исикава, на которой отображены все возможные причины возникновения проблем. Рассмотрев возможности, слабые и сильные стороны, проведя анализ угроз, исходящих из внешней среды, можно определить стратегию дальнейшей работы – увеличить количество конкурентных преимуществ.

Произведена оценка степени готовности проекта к коммерциализации. Проект имеет перспективность выше среднего. Но на данном этапе вопрос об авторских правах и их защите не проработан. Существует необходимость в разработке бизнес-плана коммерциализации проекта.

Представлена инициация проекта, с постановкой цели и результатов проекта. Прописаны ограничения и допущения проекта, а также рассмотрена организационная структура проекта.

Определено планирование научно-исследовательских работ. Построен временной показатель проведения работ и календарный график проведения исследования. Продолжительность работ составила 78 дней, из которых руководитель занят 23 дня.

Рассчитан бюджет научного исследования. Подсчитаны материальные затраты научного исследования, затраты на специальное оборудование, основная и дополнительная заработная плата исполнителей проекта, отчисления во внебюджетные фонды и накладные расходы. При этом, бюджет затрат научных исследований составляет 91868,69 рублей, из которых затраты на материалы – 9852,804 рублей, основная и дополнительная заработные платы для исполнителей проекта 48187,92 рублей. На отчисления во внебюджетные фонды было потрачено 14552,8 рублей, а на накладные расходы – 19275,17 рублей.

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1 Введение

Соединения азота относятся к биогенным веществам, содержащимся в сточных водах. Источники поступления нитратов могут быть сточные производственные воды и хозяйственно-бытовые воды.

Цель данной работы – разработать систему автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Конструкция измерительного устройства предполагает его установку в проточную систему. При реализации ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика; изучить стабильность и влияние мешающих факторов, таких как температура, содержание сульфат и хлорид ионов.

Система разрабатывается для аналитической лаборатории, которая проводит мониторинг вод дистанционно. Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы, которым может подвергаться лаборант, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	Ф а к т о р ы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Калибровка прибора		Электрический ток	ГОСТ Р 12.1.019-2009
	Химические		ГОСТ 12.0.003-74
	Показатель		СанПиН

	микроклимата		2.2.4.548–96
	Повышенный уровень шума		ГОСТ 12.1.003-83

5.2 Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению

5.2.1 Химические факторы

Существует высокий риск приобретения сотрудниками профессиональных заболеваний, так как химические факторы представляют собой вредные для организма человека вещества в различных состояниях.

Химические факторы, в зависимости от воздействия на человеческий организм, могут быть:

- Токсичными;
- Раздражающими;
- Сенсибилизирующими;
- Канцерогенными;
- Мутагенными;
- Влияющие на репродуктивную функцию.

Источниками химических факторов в лаборатории могут служить используемые реактивы, которые приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Используемые химические реактивы

№ п/п	Наименование вещества	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
1.	Нитрат калия, KNO ₃	5	3
2.	Сульфат калия, K ₂ SO ₄	0,01	3
3.	Хлорид калия, KCl	5	3

Влияние используемых химических веществ на организм

Все вещества, используемые в работе, относятся к 3 классу опасности (умеренно опасные) и вредного действия не оказывают. Необходимо соблюдать простые правила безопасности при работе с химическими реагентами:

- работать с химическими веществами под вытяжным шкафом;
- использовать халаты, перчатки, очки;
- не есть на рабочем месте, и избегать попадания химических реагентов в организм.

Показатели микроклимата

Микроклимат производственных помещений – климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также интенсивности теплового излучения от нагретых поверхностей.

Для создания благоприятных условий работы, соответствующих физиологическим потребностям человеческого организма, санитарные нормы устанавливают оптимальные и допустимые метеорологические условия в рабочей зоне помещения. Рабочая зона ограничивается высотой 2,2 м над уровнем пола, где находится рабочее место. При этом нормируются: температура, относительная влажность и скорость движения воздуха (СанПиН 2.2.4.548 – 96).

Работа, производимая лаборантом, относится к категории 1б.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте должны составлять в теплое время года – 22–24°C, влажность воздуха 40–60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с; в холодное время года – 21–23°C, влажность воздуха 40–60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с. Оптимальные условия поддерживаются системой отопления и естественной вентиляцией.

Повышенный уровень шума

Шумом называются любые нежелательные для человека звуки, мешающие труду или отдыху и создающие акустический дискомфорт.

Длительное воздействие шума может привести к ухудшению слуха, а в отдельных случаях – к глухоте. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: снижается внимание, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. В результате снижается производительность труда и качество выполняемой работы.

Источниками шума в лаборатории могут являться:

- Термостат, собранный на кафедре ЭБЖ ТПУ;
- Персональный компьютер.

Уровень шума в лаборатории не выходит за допустимые уровни шума, который составляет 75 дБА для лабораторий согласно ГОСТ 12.1.003–83 с изм. 1999 г.

Мероприятия по устранению шума: следует соблюдать режим труда и отдыха.

Электробезопасность

Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Проходя через организм человека, электроток производит термическое, электролитическое, механическое и биологическое действия.

Допустимым считается ток, при котором человек может самостоятельно освободиться от электрической цепи. Его величина зависит от скорости прохождения тока через тело человека: при длительности действия более 10 с – 2 мА, при 10 с и менее – 6 мА.

Переменный ток опаснее постоянного, однако при высоком напряжении (более 500 В) опаснее постоянный ток. Неблагоприятный

микроклимат (повышенная температура, влажность) увеличивает опасность поражения током, так как влага понижает сопротивление кожных покровов.

С целью предупреждения поражений электрическим током к работе должны допускаться только лица, хорошо изучившие основные правила по технике безопасности. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.

Источниками электрического тока в лаборатории являются розетки и распределительный щит.

Аналитическая лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности поражения людей электрическим током – это сухие, беспыльные помещения с нормальной температурой воздуха и с изолирующими полами, которые характеризуются отсутствием условий, создающих повышенную или особую опасность.

В целях безопасности сотрудникам запрещено самостоятельно проводить ремонт розеток, осматривать распределительный щит, пренебрегать техникой безопасности (например, не прикасаться к источнику электрического тока мокрыми руками). Также, в целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

Согласно Правил безопасности, при эксплуатации электроустановок необходимо использование также знаков безопасности и предупредительных плакатов и надписей.

Пожаровзрывобезопасность

Пожарная и взрывная безопасность – это система организационных мероприятий и технических средств, направленная на профилактику и ликвидацию пожаров и взрывов на производстве.

Пожары на промышленных предприятиях, на транспорте, в быту представляют большую опасность для людей и причиняют огромный материальный ущерб. Поэтому вопросы обеспечения пожарной и взрывной безопасности имеют государственное значение.

Классификация зданий, сооружений, строений и помещений по пожарной и взрывопожарной опасности проводится для выработки требований к устройствам пожарной сигнализации, оснащению средствами пожаротушения и установлению правил пожарной безопасности.

Лабораторные помещения по ФЗ №123 2008 г. относятся к классу Ф5.1.

При возникновении пожара следует немедленно выключить электроприборы.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения: огнетушители. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Для тушения электроустановок находящихся под напряжением, применяют углекислотные огнетушащие средства. Для тушения возгораний, вследствие химической реакции, применяют порошковые огнетушащие средства.

Защита пользователей компьютерной и другой оргтехники

Одной из причин ухудшения состояния здоровья у операторов компьютеров является низкое качество мониторов. Важным мероприятием по защите от излучений является оптимальная расстановка компьютеров в рабочем помещении.

В помещениях должно быть совмещенное (естественное и искусственное) освещение. Естественное освещение в помещении осуществляется через световые проемы. При этом рекомендуется, чтобы оно было ориентировано на север и северо-восток. Размер КЕО в зонах с устойчивым снежным покровом должен быть не ниже 1,2 %, а на остальной территории – 1,5 %.

Осветительные установки размещают так, чтобы они обеспечивали равномерную рассеянность освещения. Светильники общего освещения следует располагать над рабочими поверхностями в равномерно прямоугольном порядке, чтобы величина искусственной освещенности составляла не менее 300 лк.

Рабочий стол должен регулироваться по высоте в пределах 680–800 мм. Оптимальная ширина рабочей поверхности стола составляет 800, 1000, 1200, 1400 мм при глубине 800 и 1000 мм. Под рабочим столом должно быть свободное пространство для ног высотой не менее 60 см.

К монитору предъявляют следующие требования:

- 1) его размер должен быть не менее 13 дюймов (31 см) по диагонали;
- 2) он должен иметь антибликовое покрытие;
- 3) дрожание на дисплее должно находиться в пределах 0,1 мм.
- 4) контрастность изображения должна составлять не менее 0,8.

Продолжительность непосредственной работы с компьютером зависит от наличия навыков и тяжести работы и составляет: 6 часов с перерывом 20 мин через каждые 2 ч.

При нормировании числа считываемых или вводимых знаков за смену (число считываемых знаков не более 60 000, а суммарное количество считываемых и вводимых знаков до 40 000 за смену) и при восьмичасовом рабочем дне регламентированные перерывы устанавливаются каждые 2 ч по 15 мин. В целях профилактики переутомления и перенапряжения во время перерывов необходимо выполнять комплексы упражнений (для глаз и мышц тела).

Работники должны проходить предварительный (при приеме на работу) и периодический медицинский осмотр для предупреждения профессиональных заболеваний.

5.3 Региональная безопасность.

Защита гидросферы

В ходе выполнения химических анализов возникают жидкие отходы, в которых присутствуют нитраты. Также жидкие отходы возникают при промывки лабораторной посуды хромкой.

Жидкие опасные отходы сливаются в отдельный слив в специальные контейнеры и вывозятся на очистные сооружения.

Защита литосферы

В процессе работы в лаборатории образуются твердые отходы 5 класса опасности: стекло, бумага, запчасти от компьютеров, изделия из ткани. Отходы собираются в контейнеры и вывозятся на полигон твердых бытовых отходов. Макулатура собирается отдельно и сдается в приемные пункты.

Защита воздушного бассейна

Анализы проводятся в вытяжном шкафу. Все вещества, которые выделились в ходе химических реакций, направляются в общий трубопровод и выбрасываются в окружающую среду.

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К работе в химических лабораториях допускаются лица в возрасте не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья. Лица, допущенные к работе в лаборатории, должны соблюдать правила

внутреннего трудового распорядка, расписание учебных занятий, установленные режимы труда и отдыха.

Правила по охране труда – это огромный массив документов, актов и норм, в которых установлены правила обязательные к выполнению на всех этапах промышленных и производственных процессов. Такие правила регулируют отношения между работодателем и сотрудником, а также предусматривают все необходимые нормы для безопасного и продуктивного выполнения трудовых обязанностей. Правила по охране труда охватывают также нормы по эксплуатации оборудования, хранения вредной для здоровья, взрывоопасной и прочей продукции, утилизации отходов и прочее.

Охрана труда является неотъемлемой частью в абсолютно любой сфере трудовой деятельности. Это четкие инструкции и правила, соблюдение которых влияет на здоровье всех служащих и рабочих, а также на продуктивность производства. Определенные инструкции по охране труда варьируются в зависимости от направления и особенностей производства. Все пункты инструкций предусмотрены законодательно и обязательны к выполнению. Лица, допустившие невыполнение или нарушение инструкций по охране труда, привлекаются к дисциплинарной ответственности в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и, при необходимости, подвергаются внеочередной проверке знаний и норм и правил охраны труда.

Статья 212 гл. 34 раздела X ТК РФ и ст. 16 раздела IV Конвенции обязывает работодателя обеспечить применение средств индивидуальной и коллективной защиты на рабочем месте. Согласно Постановлению Минтруда РФ лаборант химического анализа на рабочем месте должен иметь халат хлопчатобумажный, перчатки резиновые и респиратор.

В соответствии со ст. 91 гл. 15 раздела IV ТК РФ нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Согласно ст. 100 гл. 16 раздела IV ТК РФ режим рабочего времени

должен предусматривать продолжительность рабочей недели (шестидневная с одним выходным днем).

Руководствуясь трудовым законодательством, режим труда и отдыха предусматривают с учетом специфики труда всех работающих, в первую очередь обеспечивают оптимальные режимы работающих, с повышением физическими и нервно-эмоциональными нагрузками, в условиях монотонности и с воздействием опасных и вредных производственных факторов.

На основании ст. 217 гл. 35 раздела X в целях обеспечения соблюдения требований охраны труда, осуществления контроля за их выполнением в каждой организации, осуществляющей производственную деятельность, с численностью более 100 работников создается служба охраны труда или вводится должность специалиста по охране труда, имеющего соответствующую подготовку или опыт работы в этой области.

Федеральный государственный надзор труда осуществляется Федеральной инспекцией труда, состоящей из Федеральной службы по труду и занятости и ее территориальных органов (государственных инспекций труда) в соответствии с ратифицированными Российской Федерацией конвенциями Международной организации труда по вопросам инспекции труда, Трудовым кодексом Российской Федерации, другими федеральными законами и иными решениями Правительства Российской Федерации.

Разработанные устройства мониторинга, рассматриваемые в данной ВКР, позволяют учитывать загрязнение водных ресурсов в режиме реального времени. Следовательно, можно создавать интернет ресурсы, показывающие в on-line режиме качество водных объектов. Это, в свою очередь, повысит социальную и экологическую ответственность предприятий, осуществляющих свою деятельность с потреблением и сбросом воды, а так же обеспечит соблюдение права граждан на достоверную информацию о состоянии окружающей среды согласно ст. 42 гл. 2 Конституции РФ. Данные устройства помогут предприятиям в соответствии со ст. 3 главы I №7-ФЗ

обеспечить снижение негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в соответствии с нормативами в области охраны окружающей среды.

Штаб по делам гражданской обороны и чрезвычайным ситуациям (ГО и ЧС) является постоянно действующим органом управления в объектовом звене предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций (ЧС) и гражданской обороны (ГО). Он специально уполномочен решать задачи гражданской обороны, задачи по предупреждению и ликвидации чрезвычайных ситуаций и их последствий в университете.

Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Перед тем, как приступить к работе в химической лаборатории, необходимо пройти инструктажи. Прохождение инструктажа отмечается в лабораторном журнале по технике безопасности. Ответственность за это несет руководитель лаборатории.

Все химические реактивы следует хранить только в соответствующей таре с подписанными этикетками. Запрещается хранить растворы щелочей и кислот в тонкостенной стеклянной посуде. Лаборатория должна быть оборудована вытяжным шкафом для хранения кислот, щелочей и проведения опытов с ЛВЖ и ГЖ.

В лаборатории имеется медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

Перед началом работы должна быть приведена в действие приточно-вытяжная вентиляция, необходимо одеть спецодежду.

Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, порядок и правила техники безопасности, так как беспорядочность, поспешность в работе могут приводить к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

Нельзя нагревать пробирку с растворами реагирующих веществ на сильном пламени, т.к. при этом жидкость выбрасывается из пробирки, что ведет к потере исследуемого вещества.

После окончания работы в лаборатории необходимо привести в порядок рабочее место, убрать все химреактивы в шкафы.

В учебно-научно-исследовательских лабораториях разрешается работать не более 8 часов, при этом каждые 45–50 минут работы необходимо делать перерыв не менее 15 минут и после 4 часов работы обеденный перерыв не менее 1 часа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была предложена конструкция измерительного датчика с двумя ионоселективными электродами для контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Особенность данной системы является то, что в качестве электрода сравнения использовали ионоселективный электрод, опущенный в раствор с низким содержанием определяемого иона. Для поддержания постоянной концентрации ионов в электроде сравнения предложено использовать буферную систему, на основе анионита.

На основе линейности полученных градуировочных характеристик можно сделать вывод, что предложенный датчик может быть использован для измерения концентраций в пределах ПДК (45 мг/дм^3), выше и ниже пределов ПДК.

Показано, влияние температуры на определение содержания нитрат-ионов совпадает с теоретическими расчетами, поэтому необходимо учитывать влияние температуры в программном комплексе приточного анализатора.

Найдено, что влияние сульфат и хлорид ионов на определение содержания нитрат-ионов не значимы.

Показана правильность работы предложенной конструкции измерительного датчика. Погрешность не превышает 14 %.

В работе дополнительно изученf стабильность значений потенциалов в предложенных электрохимических системах и даны рекомендации по построению градуировочных характеристик при длительном использовании датчика в проточных объектах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Экологический мониторинг: Учебно-методическое пособие. – Изд. 4-е. – М.: Академический проект; Альма Матер, 2008. – 416 с.
2. Белдеева Л.Н. Экологический мониторинг: Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1999. - 122 с.
3. Экология: справочник [Электронный ресурс]. – Автоматизированная система мониторинга окружающей среды, 2015.
4. Технический центр [Электронный ресурс]. – Нитраты в воде, 2016.
5. Инфопедия [Электронный ресурс]. – Определение нитратов в природных и сточных водах, 2016.
6. ПНД Ф 14.1:2.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.
7. ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов.
8. РД 52.24.367-2010 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионоселективным электродом.
9. Федоров А.А. Методы химического анализа объектов природной среды: учебник /. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.
10. Постигаая вольтамперометрию / Р.Г. Комптон, К.Е. Бэнкс ; пер. с англ. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 509 с.
11. Карл Камман. Работа с ионоселективными электродами: Учебное пособие/ Изд-во «Мир» 1980 – 271 с.

12. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 1. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. - М.: "Мир", "Издательство АСТ", 2004. - Т1 - 608 с.
13. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования/
14. 1. Гаврикова А.В. Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность / А.В. Гаврикова [и др.]. – Томск, Изд-во: Томский политехнический университет, 2014. – 73 с.
15. 2. Кузьмин А.М. Методы поиска новых решений и идей. Методы менеджмента качества. А.М. Кузьмин. – 2003. – №1. – С 22-27.
16. 3. Карпунина М.Г. Основы функционально-стоимостного анализа: Учебное пособие. Под ред. М.Г. Карпунина. – М.: Энергия, 1980. – 175 с.
17. 4. Мазур И.И. Управление проектами. И.И. Мазур [и др.]. – Учебное пособие – Москва: Омега-Л, 2004. – 664 с.
18. 5. Томский политехнический университет [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://portal.tpu.ru/departments/otdel/peo/documents>, свободный. Яз. Русский. Дата обращения: 12.04.2017 г.
19. 6. Налоговый кодекс РФ от 05.08.2000 № 117-ФЗ (ред. от 03.04.2017 г.) / гл. 34 НК РФ.// Консультант-плюс: справ.-правовая система.
20. 7. Об обязательном социальном страховании от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний (ред. от 28.12.2016 г.): Федеральный закон от 02.07.1998 № 125-ФЗ / Консультант-плюс: справ.-правовая система.
21. Лабораторный практикум по дисциплине «Безопасность жизнедеятельности» для студентов всех специальностей: учебное пособие. Ю.А. Амелькович, Ю.В. Анищенко, А.Н. Вторушина, М.В. Гуляев, М.Э. Гусельников, А.Г. Дашковский, Т.А. Задорожная, В.Н. Извеков, А.Г.

Кагиров, К.М. Костырев, В.Ф. Панин, А.М. Плахов, С.В. Романенко – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 236 с.

22. Денисенко Г.Ф. Охрана труда: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1985. – 319 с.

23. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

24. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

25. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Раздел 1

Литературный обзор на английском языке

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1ЕМ51	Булыгина Ксения Андреевна		

Консультант кафедры ЭБЖ _____:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ЭБЖ	Ларионова Екатерина Владимировна	Канд. хим. наук.		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ _____:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Данейкина Наталья Викторовна			

AUTOMATED CONTROL OF NITRATE IONS IN WASTEWATER

INTRODUCTION

Nitrogen compounds are nutrients contained in wastewater. Sources of income nitrates is waste industrial water and domestic water.

At present, the monitoring of wastewater parameters before and after treatment is carried out mostly by hand. Sampling, sample preparation, analysis, results needs time and resources, highly qualified personnel [1]. Therefore, one of the main requirements for a modern monitoring systems is the ability to automate the process of monitoring of the water quality parameters. In our opinion, the most promising method in terms of nitrate ions automation determination is a ionometry method [2]. Ionometry is a simple and rapid method, which uses low-cost analytical tools. The method does not require a multi-step sample preparation, sophisticated laboratory equipment, and processing of the results, as well as highly qualified personnel. The duration of the analysis does not take more than 1-2 minutes. [3, 4].

The purpose of this work – to develop a system of automated potentiometric control of the nitrate ions concentration in the flow conditions. Due to monitoring device design using in flow system is available. When implementing ionometry automatically need to solve the following tasks: design of the potentiometric sensor design; to study the stability and the influence of confounding factors, such as temperature, the content of sulfate and chloride ions.

In this paper we propose a system of two ion-selective sensor as a working electrode and a reference electrode. A following construction of the reference electrode: ion-selective electrode is immersed in a poorly soluble compound analyte ion solution is to create a constant ion concentration in the comparison solution.

1. LITERARY REVIEW

1.1 Environmental monitoring

Monitoring of the environmental environment represents complex system of long-term observations for the purpose of an assessment and the forecast of changes of a condition of the biosphere or its separate components under the influence of anthropogenous influences, the warning of the created critical situations, harmful or people hazardous to health, other alive organisms and their communities.

Depending on the territory covered by observations, monitoring is subdivided into three levels: global, regional and local. The main task of global monitoring is keeping track of by universal processes and the phenomena, including anthropogenous impacts on the biosphere. Regional monitoring includes keeping track of by processes and the phenomena within some region where these processes and the phenomena can differ also on natural character, and on anthropogenous influences from a basic hum noise, the characteristic of all biosphere. Local monitoring is a keeping track of by the natural natural phenomena and anthropogenous influences in small territories.

Besides, depending on subject to observation distinguish monitoring basic (background) and impaktny. The purpose of basic monitoring is keeping track of by the all-biospheric phenomena in the environment not subject to regional anthropogenous influences. At the global level basic monitoring is carried out in territories of biospheric reserves — strictly protected larger sites which are almost not testing local impacts of activity of the person. Impaktny monitoring is a monitoring of regional and local anthropogenous influences in especially dangerous zones and points.

By methods of maintaining distinguish monitoring distant and land. Distant monitoring is a set of aviation and space methods of observation. Land monitoring is carried out by physical and chemical and biological research techniques of

components of the environment (free air, a subsoil, soils, the surface and underground water, vegetation, fauna, land and water ecosystems in general) to which anthropogenous influence extends [1].

The automated system of monitoring of a environment

The automated system of monitoring of a environment provides the complete program of observations, has hierarchical two-level structure. At the lower level devices and sensors, and also the transferring equipment of software and hardware are located. The top level is formed by the central computer of system and the receiving equipment (the central collection point and information processing). Communication between levels of system is carried out on the switched telephone wires. Information transfer from stationary posts is carried out by a complex of software and hardware for collecting and issue of output information in a form, convenient for the operator of central point.

Creation of the automated system of the production environmental monitoring (PEM) is a necessary step for an objective assessment of reaction of a surrounding medium to technogenic influence of objects and acceptance of well-timed measures for the prevention of negative impact on it.

Now for monitoring of state of environment the automated control systems, various on the structure and properties are actively used.

Tasks of an assessment of state of environment, the forecast of its changes and adoption of the operating decisions in system of monitoring solve by means of mathematical model operation on the COMPUTER. The dynamic permanent model (PM) entering the automated information system (AIS) of monitoring is used. Feature of PDM — cyclic functioning: in process of receipt of new data in AIS they are loaded into PDM and on model the option of development of the modelled system "is lost", then at input datas the cycle is repeated already taking into account the previous option of development, etc. From here the PDM important property follows very much: the longer the system of monitoring functions, the information is fuller and the model is closer to the modelled object.

1.2 Nitrates in water

Nitrates are salts of hydrogen nitrate which collect in products and water at excess contents in the soil of nitrogenous fertilizers.

Metabolism of nitrates in a human body

At the use of water and products with the increased content of nitrates not only nitrates, but also their metabolites come to a human body: nitrites and nitroso compounds. Scientists did not manage to make precise balance of arrival and a consumption of nitrates in an organism yet as nitrates not only come to an organism from the outside, but also are formed in it. In trace amounts nitrates constantly are present at a human body, as well as at plants, and do not cause the negative phenomena. All troubles begin when nitrates become too much.

Nitrates come to an organism with water and food, then they are soaked up in a small intestine in blood.

Not so much nitrates, how many their metabolites — nitrites are the main reason of all negative consequences. Nitrites, interacting with a hemoglobin, form the methemoglobin not capable to transfer oxygen. As a result the oxygen capacity of blood decreases and the hypoxia (oxygen starvation) develops. For formation of 2000 mg of a methemoglobin 1 mg of diazotizing salt there is enough. The normal state at the person contains in blood about 2% of a methemoglobin. If the maintenance of a methemoglobin increases up to 30%, then symptoms of sharp poisoning (short wind, tachycardia, a cyanosis, weakness, a headache) appear, at 50% of a methemoglobin there can come death.

Extent of restitution of nitrates, as well as at storage of products, depends on the same factors: amounts of nitrates in products and conditions of activity of microorganisms. The alkalescent and neutral environment is favorable for development of an intestinal microflora. People with the under acidity of a stomach are most sensitive to nitrates. These are children about one year and patients with gastritis and a dyspepsia. At such people the microflora of a large intestine can get

into a stomach, and then the percent of restitution of nitrates on comparison with healthy people sharply increases.

Nitrates in water

As well as in other countries of the world, nitrogenous fertilizers generally manufacture in Russia in the form of concentrates, at the same time in their range the greatest place is taken by urea and ammonium nitrate. Preferred use the ammonium and amide forms of nitrogenous fertilizers in agriculture does not reduce danger of the considerable losses of nitrogen from the soil owing to a bystry nitrofikation of ammoniyny nitrogen.

In character actions on an ecological situation the traditional types of organic fertilizers (dung) applied in moderate norms (20 — 50 t/hectare) can be considered as a diffuse source of nitrates which, providing a particular contribution to the nitrate budget of agrolandscapes, does not lead to the expressed pollution of natural objects nitrates.

Wastage of livestock production, main in the way sewage and the fissile excess silt, differs in the high content of the common nitrogen (38 — 1500 mg/dm³) most of which is presented by organic and ammonium forms.

Content of nitrates in the surface and ground waters significantly changes depending on a kind of activity of the person. A large amount of nitrates contains in the collector and drainage waters draining agricultural territories in which nitrogenous fertilizers and manure are applied. Concentration of nitrates in these waters can exceed 120 mg/l. In natural (natural) conditions the quantity does not exceed them 9 mg/l. The largest number (over 200 mg/l) of nitrates is in household drains and in drains of livestock complexes. Essential increase in amount of nitrates in natural waters is promoted by nitrogenous fertilizers.

Ground waters contain, as a rule, less nitrates, than the surface as the soil serves as some kind of "filter" on the way of movement of nitric nitrogen. The more deeply there are ground waters, the nitrates contain in them less.

The most dangerous sources of nitric nitrogen in water are a wastage of livestock complexes, and also application of their drains and a fluid dung in the raised doses as fertilizers.

When using of water with a high level of nitrates the package of measures for its decrease is necessary. Before the use water needs to be passed through anionites to clear from nitrate ions.

At utilization of sewage of livestock production it is recommended to limit use them in an undiluted look. And expedient an obligatory dilution of drains water by 1,5 times is the most acceptable at an obligatory importation to the soil of phosphoric and potash fertilizers in necessary doses.

1.3 Methods of definition of nitrates in water

1.3.1 Photometric method

The photolorimetric method of the analysis is based on measurement of intensity of the luminous flux which passed through the painted solution.

The substance of the analysis consists in the translation of various studied connections (as a part of gases, water and the soil) in solution with the subsequent their coloring. Through the painted solution pass a luminous flux and determine the content of the painted studied connection in the analyzed solution by a light absorption of such painted solution.

The photometric method for determining the mass concentration of a nitrate ion is based on the interaction of nitrate ions with salicylic acid to form a yellow complex compound.

1.3.2 Colorimetric method

Colorimetric analysis – the visual method of the photometric analysis based on establishment of concentration of soluble colored compound on intensity or a shade of its coloring. Most often such connection is formed as a result of interaction of a defined component with suitable reagent.

After completion of reaction color of the received solution is compared to color of a series of reference solutions with the known concentration of the same connection. Often use visual colorimeters. In immersion colorimeters the observer equalizes colourings of the studied and reference solutions, changing thickness of their layers. For this purpose solutions place in cylinders with the transparent bottom through which there passes light from a source; immerse the monolithic glass cylinders capable to move in the vertical direction in them.

Since, according to Baer's law, the concentration of the solution is inversely proportional to the thickness of its layer, it is possible to calculate the concentration of the colored compound in the test solution, knowing its concentration in a standard solution. In visual colorimeters of the diaphragm type, to equalize the colorings of the solvent and the test solution, they are examined through a light filter and the aperture of the diaphragm is changed. The quantitative analysis is carried out on the calibration curve in coordinates, the size of the diaphragm is the concentration of the substance constructed with a series of standard solutions for a given light filter and a given layer thickness.

Colorimetric analysis is characterized by the simplicity and speed of the experiment, but compared with spectrophotometry is not very accurate. The lower limits of the determined concentrations range from 10^{-3} to 10^{-8} mol / l.

The method is based on the reaction between nitrates and phenodisulfonic acid to form nitro derivatives of phenol, which form compounds with alkalies, colored yellow. The sensitivity of the method is 0.1 mg/dm^3 nitrate nitrogen.

1.3.3 Potentiometric method

The most common method for analyzing water and water extracts of food products is the potentiometric (ionometric) method for the determination of nitrates, based on measuring the potential that appears on the ion-selective electrode membrane when the latter is immersed in a solution containing nitrate ions.

The method attracts with simplicity, speed of execution, the ability to conduct detection in turbid and colored environments. It is sufficiently well studied, experimentally developed and provided with equipment. The sensitivity and selectivity of the method depend on the properties of the nitratelective electrode, more precisely due to the properties of its membrane. The nitratelective electrode refers to ion-selective electrodes with a liquid membrane having semipermeability properties and increased selectivity with respect to a certain type of ions. This property makes it possible to determine the activity of the analyzed ion from the results of one measurement, ie, by a direct potentiometric method. The reference electrode is mainly a silver chloride electrode or calomel electrode with suitable indifferent coupling fluids.

This method as its important advantage, in comparison with other methods, consists in a possibility of its application for automation of the analysis was chosen.

1.4 Potentiometry

Potentiometry is one of the simplest electroanalytical methods. First of all, it is used for pH measurements, as well as for determining the ionic composition of biological fluids. It is also a way of transforming selective interactions into an analytic signal in molecular sensor devices or in the course of a chemical reaction.

The potentiometry is based on measurement of potential of a cell, i.e. potential difference between two electrodes (an indicator electrode and a reference electrode) for lack of current in an external circuit. It allows to obtain information on chemical composition of solution. Potential and a range of application of an indicator electrode depend on its nature and selectivity.

Potentiometry uses two methods:

- measurement of the electrode potential as a function of the activity (concentration) of the component being determined - direct potentiometry;

- measurement of the potential of the electrode as a function of the volume of the reagent added to the sample - potentiometric titration.

1.4.1 Electrolytic potential. Nernst's equation

At immersion of a metal electrode in the solution containing ions of the same metal between solid and fluid phases equilibrium is established:



The size of electrolytic potential which arose on border of Me – solution, is called the equilibrium potential of E_x . Dependence of E_x on H^+ ion concentration in solution is expressed by Nernst's equation:

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}}$$

E_x – the potential of a metal electrode at this ion concentration of metal (Me) in solution;

E^0 – standard (normal) electrolytic potential or potential of the same electrode in solution with the ion concentration equal to 1 mol/l, or, in other words, the EMF of the element consisting of this and standard hydrogen electrode (potential of a hydrogen electrode is equal 0 at all temperatures);

c_{Me} – a metal ion concentration in solution, mol/l;

R – the universal gas constant, $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$;

T – an absolute temperature, K;

F – a Faraday constant, $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ n}$ – a charge of ions of metal.

Normal potentials of metal electrodes of E^0 can be found in reference books. For strong solutions and solutions of the strong electrolytes the c_{Me} metal ion concentration in Nernst's equation is replaced with ion activity of metal to an a_{Me} .

$$a_{\text{Me}} = f c_{\text{Me}}$$

f – ion activity coefficient (reference data). Allocate three main classes of potentials:

- electrode;
- oxidation-reduction membranous.

Methods of a direct potentiometry are based on application of the equation of Nernst for finding of activities or concentration of the participant of electrode reaction on the measured EMF of a chain or the potential of the corresponding electrode.

Change of equilibrium potential of an electrode depending on concentration (activity) of ions in solution is called a reversibility of an electrode of rather this cation or an anion. In this regard consider electrodes of the first and second sort.

1.4.2 Potentiometric cell

In a potentiometry the solution containing defined substance activity (concentration) of which should be established, and an indicator electrode form a half-cell, the second half-cell consists of a reference electrode (fig. 1).

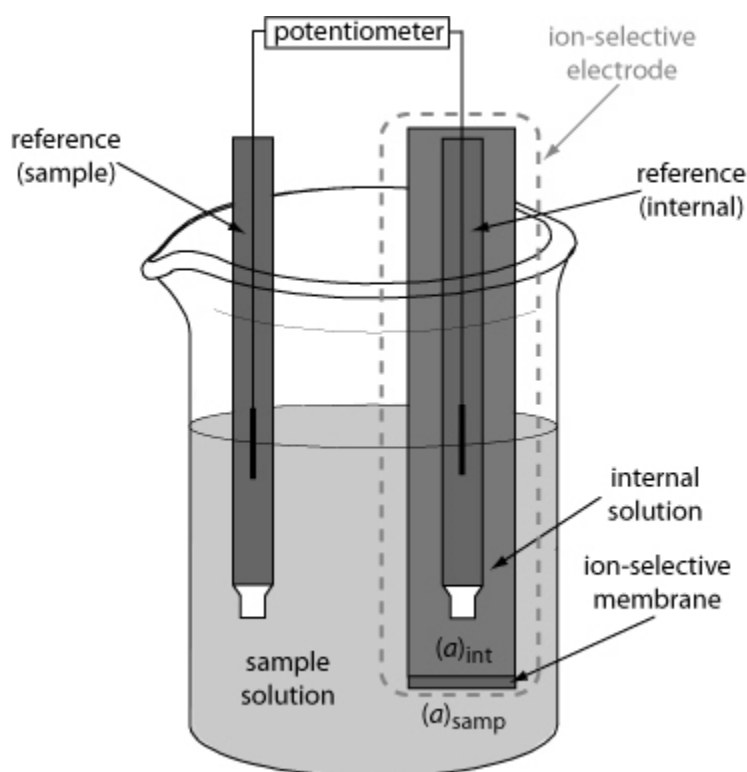


Figure 1.1 – The scheme of a cell for potentiometric measurements

The potential of the indicator electrode E_{ind} depends linearly on the logarithm of the activity (concentration) of the ion being determined. The reference electrode in a solution of constant composition has a fixed potential E_c , independent of the composition of the solution being analyzed. Both electrodes are perfectly unpolarized.

The cell potential (emf) E is described by the following equation:

$$E = (E_{\text{ind}} - E_c) + E_j$$

Where E_{ind} is the potential of the indicator electrode;

E_c – potential of the reference electrode;

E_j – the potential of the liquid compound.

That is, the EMF of the cell is determined by the potential difference between the right and left electrodes, and half-reactions on the electrodes determine their oxidation-reduction potentials.

In a properly compiled potentiometric cell, E_c is constant, and E_j is either constant or very small (it can be neglected).

1.4.3 Electrodes of a potentiometric method of the analysis

Electrode of the first sort – the metal shipped in solution of salt of the same metal. In such system the potential of an electrode is defined only concerning concentration (activity) of cations in solution. It is possible to carry all metal electrodes, and also a hydrogen electrode to electrodes of the first sort.

Electrode of the second sort – the metal covered with a layer of its of low solubility salt. In this case the potential of an electrode is defined by concentration (activity) of anions.

Hloridserebryany and calomel electrodes can be examples of electrodes of the second sort.

The electrode of the second kind is a metal coated with a layer of its hardly soluble salt. In this case, the potential of the electrode is determined by the concentration (activity) of the anions.

Examples of electrodes of the second kind are silver chloride and calomel electrodes.

In potentiometric analysis, a galvanic cell is constructed from the electrodes, the EMF that is monitored during the analysis. The galvanic element is formed by two electrodes: an indicator electrode and a reference electrode.

The indicator electrode is an electrode which reacts to change of concentration of a defined ion in solution.

Indicator electrodes can be classified as follows:

a) Classical electrodes

Class 0. Inert metals (for example, Pt, Au) in contact with solution of oxidation-reduction couple, for example, the system $\text{Pt} | \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$. Ideal inert materials reversibly exchange electrons with electrolyte components, at the same time are not oxidized and do not corrode.

Class 1. Reversible: a metal metal/ion (the fissile metal in contact with solution of characteristic ion), for example, $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ (electrodes of the first sort).

Class 2. Reversible: metal in equilibrium with a saturated solution of salt of an ion of metal and surplus of an anion of H-, for example, $\text{Ag} | \text{AgX}, \text{X}^- \text{H}^-$ (electrodes of the second sort).

Class 3. Reversible: metal in equilibrium with two slightly soluble salts with the common anion (or a soluble complex of an ion of the second metal) and excess of the second cation, for example, $\text{Pb} | \text{oxalate Pb} | \text{oxalate Sa} | \text{Ca} | \text{Ca}^{2+}$ (electrodes of the third sort).

b) Membranous (an ion – the selection) electrodes.

Indicator electrodes have to meet the following requirements:

- equilibrium potential of an electrode has to be reproduced and be established quickly, otherwise the analysis will demand a lot of time;
- reversibility: potential has to change with change of concentration of an ion;

- chemical stability: should not react with other components which are in solution.

As indicator electrodes use:

- hydrogen electrode;
- quinhydrone electrode;
- ion-selective membranous electrodes;
- glass electrode;
- metal electrodes of the 1st and 2nd sort (made of Ag, Hg, Cd).

The reference electrode – is made of phases of constant chemical composition, is characterized known, constant (not depending on concentration of defined substance) by potential.

Important requirements to a reference electrode are: a reversibility, reproducibility and stability in time.

Reversibility means that the direction of the electrode reaction can be changed by changing the polarity of the electrode.

The reproducibility is expressed by the standard deviation of the cell potential during successive measurements in a solution of a given concentration.

Stability of work of an electrode is estimated on response shift at measurements in a stream and in size of a standard deviation for the given solution.

The reference electrodes used in analytical practice are secondary standards and, as a rule, electrodes of the second sort. Potentials of reference electrodes are determined rather standard hydrogen electrode (SHE, primary reference electrode in an electrochemistry).

1.4.4 Reference electrodes

Silver chloride electrode is the most reproducible reference electrode with good electrical and chemical stability at 25 °C. The potential of the electrode depends on all components of the solution that affect the concentration of silver ions. Therefore, it is not possible to use without additional salt bridge in solutions

containing proteins, bromide or sulfide ions that form insoluble compounds with silver ions, and also in the presence of ligands interacting with AgCl such as CN^- , SCN^- and strong oxidants or reducing agents.

Calomel electrode ($\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$)

The caloric electrode consists of a platinum wire immersed in a paste made of mercury and mercuric chloride (I) in a glass tube. The internal solution is a solution of potassium chloride of known concentration, saturated with mercuric chloride (I).

1.5 Ion-selective electrodes

The ion-selective electrodes (ISE) – the half-cells consisting from an ion - the selection membrane (the selection interface), internal solution and an internal reference electrode of a reference design (figure 1.2) or an ion - the selection membrane and solid-phase contact (a solid-state electrode). Such electrode allows to define selectively activities of one ions in the presence of others. Usually analyzed solution is water.

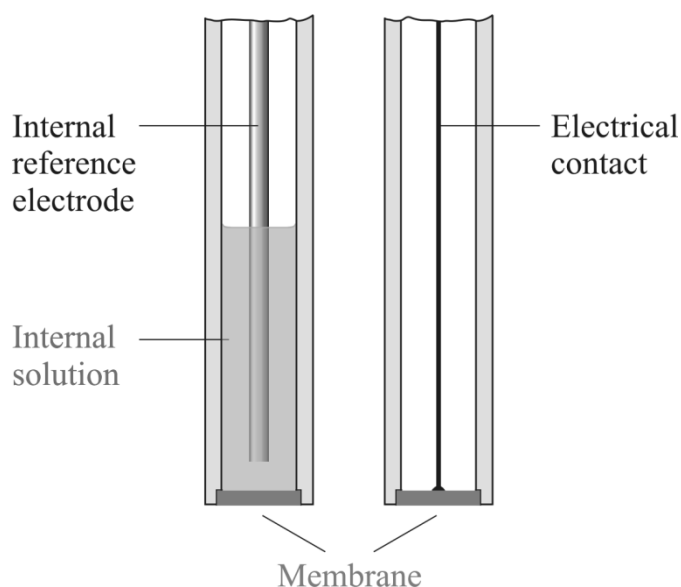


Figure 1.2 – Ion-selective electrodes

These electrodes differ from oxidation-reduction electrodes (electrodes of a zero, first, second and third sort): on ISE no redox reaction proceeds. Dependence of potential of ISE on composition of solution is caused by equilibriums of ion

exchange, a complexing, distribution and equilibriums of settling solution. Often as an internal reference electrode of ISE contain an electrode of the second sort.

The second half-cell together with an ion – the selection electrode is the external reference electrode. The contact between them is made by means of a salt bridge. Usually use reference electrodes with double liquid connection.

1.5.1 Definition of activity (concentration) of an ion (pA)

Concentration or activity of an ion in the presence an ion - the selection electrode can be found method of a direct potentiometry according to the calibration schedule.

Dependence of potential an ion - the selection electrode from activity of an ion can deviate Nernst's equation. It can be described approximately the equation:

$$E = const \pm S \lg a_A$$

E – electrode potential;

const – the constant depending by nature membranes;

S – slope of electrode function, theoretically equal 59,16 mV / pA for a singly charged ion (positive for cations, the negative size for anions);

a_A – activity of the studied ion.

The specified dependence allows to receive the linear calibration schedule in rather wide range of activity.

For creation of the gage schedule use a series of reference solutions with the known concentration of defined ions.

Reference solutions are prepared by a serial dilution of the initial solution (for example, 0,1M) prepared on a precise shot of salt of a defined ion.

Measure electrolytic potential at immersion of an electrode in these solutions and build the schedule of dependence in a frame E (mV) – lnC of ions. Then measure the potential of the studied solution and determine its concentration by the schedule.